

**Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis
Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2 N-Zeolit/Kitosan : Kajian
Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar**

SKRIPSI

Oleh :

FIBRIANTY WULANSARI

145090201111014



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2 -N-Zeolit/Kitosan : Kajian Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar

SKRIPSI

Oleh:
FIBRIANTY WULANSARI
145090201111014



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018



**Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis
Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan : Kajian
Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang kimia

Oleh:

FIBRIANTY WULANSARI

145090201111014



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

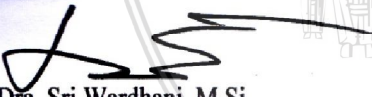
Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan: Kajian Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar


Oleh:
FIBRIANTY WULANSARI
145090201111014

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji
pada tanggal.....**16 JUL 2018**
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I


Pembimbing II


Dra. Sri Wardhani, M.Si
NIP 196802261992032001


Darjito, S.Si., M.Si
NIP 197007081995031001

Mengetahui Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya




Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D
NIP 197310202002121001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Fibrianty Wulansari

NIM : 145090201111014

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi yang berjudul:

Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2 -N-Zeolit/Kitosan : Kajian Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar

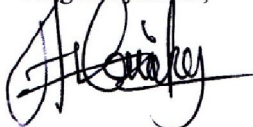
Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaksud di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 16 Juli 2018

Yang menyatakan,



(Fibrianty Wulansari)
NIM 145090201111014

Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan: Kajian Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar

ABSTRAK

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh komposisi fotokatalis terhadap limbah, lama penyinaran, dua jenis sumber sinar terhadap fotodegradasi limbah batik. Zeolit diaktivasi dengan menggunakan HCl 0,4 M. Sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan menggunakan TiO_2 dan urea melalui metode sonikasi. TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ diimpregnasikan pada zeolit teraktivasi dengan massa 0,4g/g zeolit. Granul fotokatalis dibuat dengan mencampurkan kitosan dan asam asetat yang diteteskan ke dalam NaOH 0,4 M menggunakan pompa jarum suntik dengan kecepatan alir 50 mL/jam. Fotokatalis dikarakterisasi menggunakan FTIR. Fotodegradasi limbah batik dilakukan di bawah sinar matahari dan UV selama 5 jam dan ditentukan nilai COD limbah batik. Pengaruh lama penyinaran dilakukan pada penyinaran selama 2, 4, 5, 6 dan 8 jam. Hasil karakterisasi FTIR fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan dan TiO_2N /zeolit-kitosan menunjukkan adanya pita serapan secara berturut-turut pada bilangan gelombang 1055,75 cm^{-1} dan 1057,68 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan vibrasi ulur asimetris -O-T-O, bilangan gelombang 695,09 cm^{-1} dan 693,16 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk -Ti-O, bilangan gelombang 457,86 cm^{-1} dan 457,86 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan vibrasi tekuk -Al-O dan -Si-O dan pada TiO_2N /zeolit-kitosan terdapat serapan pada bilangan gelombang 511,86 menunjukkan adanya ikatan vibrasi Ti-N. Hasil penelitian menunjukkan komposisi optimum fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan terhadap limbah batik adalah 3:1 dengan sinar UV dan 4:1 dengan sinar matahari dengan persen degradasi berturut-turut 58,89% dan 32%. Komposisi optimum TiO_2N /zeolit-kitosan dan limbah batik adalah 4:1 penyinaran menggunakan sinar UV maupun sinar matahari dengan persen degradasi berturut-turut 52% dan 66,67%. Lama penyinaran optimum penyinaran sinar UV dan sinar matahari adalah 5 jam pada TiO_2 /zeolit-kitosan dan TiO_2N /zeolit-kitosan.

Kata kunci: fotodegradasi, limbah batik, TiO_2 /Zeolit, TiO_2N /Zeolit, FTIR

Decrease the Value of COD Batik Waste Using Granule Photocatalyst TiO_2 – Zeolite/Chitosan and TiO_2N – Zeolite/Chitosan: Study of Photocatalyst Composition on Waste and Light Effects

ABSTRACT

In this study studied the effect of photocatalyst composition on waste, irradiation duration, two types of light source to photodegradation of *batik* waste. Zeolite was activated by using HCl 0,4 M. The synthesis of $\text{TiO}_2\text{-N}$ was carried out using TiO_2 and urea by sonication method. TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-N}$ were impregnated at activated zeolite with a mass of 0,4 g/g zeolite. The photocatalyst granules are made by mixing chitosan and acetic acid dropped into 0,4 M NaOH using a syringe pump with flow rate 50mL/h. Photocatalysts were characterized using FTIR to determine the bonding of the compounds present in the photocatalyst. Photodegradation of *batik* waste was done in sunlight and UV for 5 hours and determined the value of COD batik waste. The effect of radiation duration was performed on irradiation for 2, 4, 5, 6 and 8 hours. The characterization results of FTIR of TiO_2 /zeolite-chitosan and TiO_2N /Zeolite-Chitosan photocatalyst showed a successive band of absorption bands at $1055,75\text{ cm}^{-1}$ and $1057,68\text{ cm}^{-1}$ indicate the presence of asymmetric stretch vibration –O-T-O, wave number $695,09\text{ cm}^{-1}$ and $693,16\text{ cm}^{-1}$ indicate the existence of bending vibration -Ti-O, wave number $457,86\text{ cm}^{-1}$ and $457,86\text{ cm}^{-1}$ shows the peak of the bending vibrations -Al-O and -Si-O and at TiO_2N / zeolite-chitosan there is absorption at wave number $511,86\text{ cm}^{-1}$ indicating Ti-N vibration bond. The results showed that the optimum composition of TiO_2 /zeolite-chitosan photocatalyst on batik waste was 3:1 with UV and 4:1 rays with sunlight with percent degradation of 58.89% and 32% respectively. The optimum composition of TiO_2N /zeolite-chitosan and batik waste is 4:1 irradiation using UV light or sunlight with 52% degradation and 66.67% respectively. The optimum irradiation duration of UV irradiation and sunlight is 5 hours in TiO_2 /zeolite-chitosan and TiO_2N /zeolite-chitosan.

Key words: *photodegradation, wastewater of batik, TiO_2 /Zeolite, TiO_2N /Zeolite, FTIR*

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	: Strukturr Zeolit	9
Gambar 2.2	: Struktur Kitin dan Kitosan	11
Gambar 2.3	: Reaksi kitosan pada kondisi asam yang menyebabkan	11
Gambar 2.4	: Reaksi penambahan kitosan dengan asam dan basa	12
Gambar 2.5	: Struktur Kristal TiO_2 Anatase	12
Gambar 2.6	: Struktur Kristal TiO_2 Rutil	13
Gambar 2.7	: Skema penurunan energi gap setelah adanya dopan N	14
Gambar 2.8	: Spektra FTIR (A) zeolit, (B) kristal TiO_2 (Anatase,) (C) TiO_2 -zeolite	17
Gambar 4.1	: Reaksi sintesis TiO_2 -N dengan substitusi atom N dari trietilamin	27
Gambar 4.2	: Spektra Zeolit Teraktivasi dan Belum Teraktivasi	29
Gambar 4.3	: Spektra TiO_2 dan TiO_2N	30
Gambar 4.4	: Spektra TiO_2 , TiO_2 -Zeolit, dan TiO_2 Zeolit/Kitosan	32
Gambar 4.5	: Spektra TiO_2N , TiO_2N -Zeolit, dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan	35
Gambar 4.6	: Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah dan Sebelum digunakan untuk Degradasi	36
Gambar 4.7	: Data Spektra TiO_2N -Zeolit/Kitosan Setelah dan Sebelum digunakan untuk Degradasi	39
Gambar 4.8	: Usulan Reaksi Degradasi Oleh Troupis dkk	38
Gambar 4.9	: Degradasi limbah batik menggunakan fotokatalis TiO_2 /Zeolit-Kitosan penyinaran sinar UV dan sinar matahari	41
Gambar 4.10	: Degradasi limbah batik menggunakan fotokatalis TiO_2N /Zeolit-Kitosan penyinaran sinar UV dan sinar matahari	42
Gambar 4.11	: Pengaruh lama penyinaran sinar matahari terhadap penurunan nilai COD fotokatalis TiO_2 -zeolit/kitosan dan TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan	43
Gambar 4.12	: Pengaruh lama penyinaran sinar UV terhadap	44

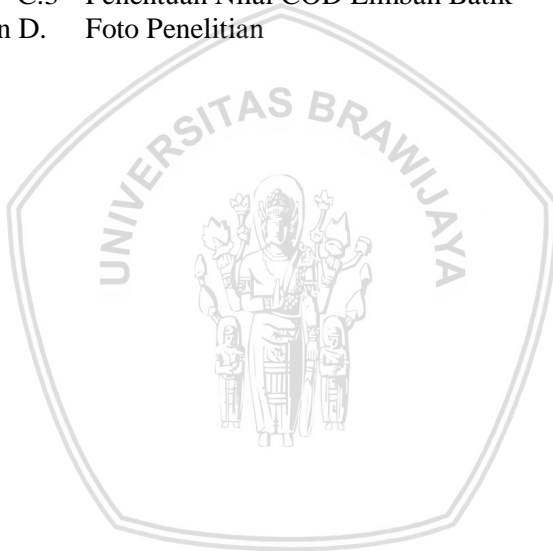
	penurunan nilai COD fotokatalis TiO_2 -zeolit/kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Zeolit-Kitosan.	
Gambar 4.12	: Pengaruh Dopan N	45
Gambar L.1	: Spektra Zeolit Alam	64
Gambar L.2	: Spektra Zeolit Teraktivasi	65
Gambar L.3	: Spektra TiO_2	66
Gambar L.4	: Spektra TiO_2N	67
Gambar L.5	: Spektra TiO_2 -Zeolit	68
Gambar L.6	: Spektra TiO_2N -Zeolit	69
Gambar L.7	: Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan	70
Gambar L.8	: Spektra TiO_2N -Zeolit/Kitosan	71
Gambar L.9	Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah digunakan : untuk Degradasi(Sinar Matahari)	72
Gambar L.10	Spektra TiO_2N -Zeolit/Kitosan Setelah : digunakan untuk Degradasi(Sinar Matahari)	73
Gambar L.11	Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah digunakan : untuk Degradasi(Sinar UV)	74
Gambar L.12	Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah digunakan : untuk Degradasi(Sinar UV)	75
Gambar L.13	: Spektra Kitosan	76
Gambar L.14	: Zeolit teraktivasi	82
Gambar L.15	: Pembuatan granul	82
Gambar L.16	: Granul yang diperoleh	82
Gambar L.17	Penyinaran limbah batik menggunakan sinar : matahari	82
Gambar L.18	Penyinaran limbah batik menggunakan sinar : UV	82
Gambar L.19	: Analisa COD limbah batik	82
Gambar L.20	Titik akhir titrasi analisa COD dengan sedikit : berwarna kemerahan	83
Gambar L.21	Limbah batik menguap saat penyinaran sinar matahari (kiri: matahari, kanan: UV)	83

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	: Data Spektra Zeolit Teraktivasi dan Belum Teraktivasi	30
Tabel 4.2	: Data Spektra TiO_2 dan TiO_2N	31
Tabel 4. 3	: Data Spektra TiO_2 , TiO_2 -Zeolit, dan TiO_2 -Zeolit/Kitosan	33
Tabel 4.4	: Data Spektra TiO_2N , TiO_2N -Zeolit, dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan	36
Tabel 4.5	: Data Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah dan Sebelum digunakan untuk Degradasi	37
Tabel 4.6	: Data Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah dan Sebelum digunakan untuk Degradasi	39
Tabel L.1	: Data Hasil Percobaan Persentase Degradasi Limbah Batik Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah Penyinaran Sinar UV	77
Tabel L.2	: Percobaan Persentase Degradasi Limbah Batik Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah Penyinaran Sinar UV	78
Tabel L.3	: Lama penyinaran Menggunakan Sinar UV	79
Tabel L.4	: Hasil Percobaan Persentase Degradasi Limbah Batik Rasio Lama Penyinaran Menggunakan Sinar Matahari	80

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	Tahapan Penelitian	61
Lampiran B.	Perhitungan dan Preparasi Larutan	62
B.1	Pembuatan larutan HCl 0,4 M	62
B.2	Pembuatan Larutan NaOH 0,4 M	62
B.3	Pembuatan Larutan	62
B.4	Pembuatan larutan $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N	63
Lampiran C.	Data Hasil Percobaan	64
C.1	Karakterisasi Fotokatalis dengan FTIR	60
C.2	Data Hasil COD	77
C.3	Penentuan Nilai COD Limbah Batik	81
Lampiran D.	Foto Penelitian	82



KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Penurunan Nilai COD Limbah Batik Menggunakan Fotokatalis Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2 N-Zeolit/Kitosan : Kajian Komposisi Fotokatalis Terhadap Limbah dan Pengaruh Sinar”** ini sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya. Penyusunan skripsi ini tidak dapat terselesaikan dengan baik tanpa bantuan dan kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si selaku dosen pembimbing I yang telah membimbing, memberikan pengetahuan, dukungan dan masukan kepada penulis selama masa studi, pelaksanaan penelitian hingga penyusunan skripsi.
2. Darjito, S.Si., M.Si selaku dosen pembimbing II yang telah membimbing, memberikan pengetahuan, dukungan dan masukan kepada penulis selama penyusunan skripsi.
3. Dosen penguji seminar proposal, kemajuan dan tugas akhir atas saran kepada penulis.
4. Dra. Anna Roosdiana, M.App, Sc selaku dosen penasehat akademik.
5. Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia beserta segenap Staf Pengajar dan Karyawan Jurusan Kimia.
6. Bapak Heru Sulistyawan, Ibu Siti Badriah, Kakak Elsa Novitasari, Adik Kharel Tri Styawan, dan Diyulga Wicaksono beserta seluruh keluarga atas doa, kepercayaan, kasih sayang dan semangat serta dukungan moril dan materil.
7. Bapak Aprial selaku laboran kimia anorganik yang telah membantu dalam penyediaan alat dan kebutuhan selama penelitian.
8. Tim zeolit-kitosan (Suci, Wahyu dan Domas), Anita, Rizqia, Fatin dan teman-teman laboratorium kimia anorganik yang telah membantu dan memberikan dukungan selama pelaksanaan penelitian.

9. Tamara, Myutia, Yuni , Kimia B 2014, Kimia angkatan 2014, serta berbagai pihak yang telah mendukung penulis selama penelitian dan penyusunan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penulisan, mohon maaf apabila terdapat kesalahan, semoga skripsi ini dapat memberi manfaat dan pengetahuan yang dibutuhkan oleh pembaca.

Malang, 16 Juli 2018

Penulis



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Semakin meningkatnya perkembangan industri, maka semakin meningkatnya tingkat pencemaraan perairan, udara dan tanah di lingkungan. Limbah cair merupakan salah satu limbah yang berpotensi besar dalam mencemari lingkungan karena air merupakan sumber daya alam yang sangat dibutuhkan oleh makhluk hidup. Limbah cair adalah sisa dari proses industri atau kegiatan yang berwujud cair yang dibuang ke lingkungan dan dapat menurunkan kualitas lingkungan [1]. Produksi batik sangat berkembang pesat di Indonesia, data Kementrian Perindustrian menunjukkan kenaikan jumlah industri batik dari tahun 2011 sampai 2015 mencapai 14,7%. Industri batik menghasilkan limbah 80% dari keseluruhan jumlah air yang digunakan dalam proses pembatikan [2].

Proses pembatikan terdiri dari proses pewarnaan dan pencelupan. Pada proses pencelupan tidak semua zat warna dapat terserap sempurna oleh kain sehingga menimbulkan limbah zat warna tekstil. Limbah batik yang dihasilkan dari proses produksi memiliki ciri fisik berwarna keruh dan pekat, warna limbah tergantung dengan pewarna yang digunakan. Limbah cair industri batik memiliki kandungan berupa zat organik, zat padat tersuspensi, kromium (Cr), warna, fenol, minyak lemak dan memiliki pH yang basa. Kandungan bahan kimia pada limbah dapat dilakukan pengukuran menggunakan analisa kadar oksigen dalam air limbah yaitu *Chemical Oxygen Demand* (COD) [3]. Menurut keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. KEP-51/MENLH/10/1995 menetapkan baku mutu limbah cair untuk industri tekstil (batik) parameter *Chemical Oxygen Demand* (COD) kadar maksimum sebesar 100-300 mg/L. Nilai COD limbah tekstil berkisar antara 150-12.000 mg/L [4].

Zat warna golongan azo sering digunakan karena tidak mudah luntur dan sangat mudah melekat pada kain. Senyawa azo merupakan senyawa turunan aromatik atau alifatik yang mengandung gugus $-N=N-$ yang merupakan senyawa *non-biodegradable* karena memiliki cincin benzene yang stabil dan sulit didegradasi [5]. Pengolahan limbah tekstil beberapa tahun terakhir

banyak yang menggunakan metode fotokatalitik dalam mendegradasi polutan organik. Metode fotokatalitik dapat mendegradasi polutan organik dalam limbah dengan bantuan sinar dan katalis dan menggunakan nanomaterial sebagai semikonduktor [6]. Semikonduktor yang sering digunakan yaitu TiO_2 , ZnO , atau Fe_2O_3 . Semikonduktor TiO_2 memiliki nilai *band gap* yang relatif besar yaitu 3,2 eV. TiO_2 tidak beracun dan mudah didapatkan serta proses fotokatalik limbah cair khususnya limbah tekstil akan efektif jika menggunakan semikonduktor TiO_2 [7]. Nilai *band gap* (3,2 eV) yang relatif besar pada TiO_2 menyebabkan efisiensi fotokatalitik rendah karena celah pita yang dimiliki menjadi besar sedangkan fraksi sinar UV dari sinar matahari hanya sekitar 5% sehingga akan lebih efektif diaktifkan menggunakan sinar UV, sehingga perlu modifikasi untuk menurunkan *band gap* TiO_2 [8].

Modifikasi yang digunakan yaitu dengan cara didoping dengan Nitrogen. *Doping* merupakan suatu proses memasukkan atom lain (dopan) yang bertujuan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan sesuai dengan kegunaannya seperti menurunkan *band gap* TiO_2 . Sumber dopan atom N yang sering digunakan yaitu urea $[(\text{NH}_2)_2\text{O}_2]$ karena murah dan mudah diperoleh [9]. Chuya Ogawa dan Kozo Taguchi [10] melakukan penelitian dengan melakukan dopan N pada fotokatalis lapis tipis TiO_2 urea menunjukkan hasil dopan N tersebut dapat meningkatkan serapan pada daerah sinar tampak. Selain modifikasi untuk meningkatkan kemampuan degradasi TiO_2 perlu mengembangkan TiO_2 pada material pendukung yang memiliki daya adsorbs yang tinggi. Bahan pengemban yang biasa digunakan yaitu mineral alam seperti zeolit dan bentonit [11]. Damayati [12] melakukan penelitian dengan menggunakan zeolit sebagai pengemban fotokatalis menunjukkan hasil adanya peningkatan kemampuan degradasi pada fotokatalis. Peningkatan nilai degradasi dikarenakan proses adsorpsi dan proses fotokatalitik pada permukaan fotokatalis. Kautsar dkk [13] dalam penelitiannya menggunakan fotokatalis TiO_2 /zeolit untuk mendegradasi metilen orange menunjukkan persen degradasi sebesar 83,12 %.

Fotokatalik yang digunakan untuk mendegradasi limbah tekstil berbentuk granul yang dapat terbentuk karena penambahan kitosan. Kitosan mampu membentuk gel yang akan berinteraksi

dengan jaringan sehingga bentuk granul yang ada akan tetap bertahan dan tidak hancur menjadi serbuk kembali. Penambahan kitosan dapat mempertahankan bentuk granul dari fotokatalis. Kitosan merupakan salah satu biopolimer yang memiliki sifat seperti biokompatibilitas, biodegradabilitas dan banyak diaplikasikan dalam bidang farmasi atau non farmasi [14]. Salah satu sifat tersebut yaitu biodegradabilitas kitosan dapat dimanfaatkan untuk mendegradasi limbah zat warna batik. Penelitian Wardhani dkk, [15] menunjukkan bahwa penambahan kitosan pada alumina silika fosfat dalam bentuk granul mampu meningkatkan adsorpsi Cr(VI). Gmurek dkk [16] menambahkan fotoaktivitas dari kitosan dapat digunakan berulang kali dan dapat bekerja di bawah sinar matahari.

Penelitian Fraditasari dkk [17] menunjukkan adanya pengaruh sinar yaitu pada kondisi gelap, penyinaran sinar UV, dan penyinaran sinar matahari untuk mendegradasi methyl orange menggunakan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ menunjukkan persen degradasi paling besar yaitu menggunakan sinar matahari (67,52%). Penelitian Ardika dkk [18] menunjukkan adanya pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange* dengan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /bentonit menunjukkan bahwa semakin lama penyinaran menggunakan sinar matahari atau sinar UV menyebabkan meningkatnya persen degradasi, lama penyinaran optimum yaitu pada 180 menit dengan sinar matahari.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut maka dapat dirumuskan beberapa masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik fotokatalis TiO_2 dan TiO_2N yang teremban zeolit/kitosan menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FTIR)?
2. Bagaimana pengaruh komposisi massa fotokatalis dan volume limbah terhadap penurunan nilai COD limbah batik ?
3. Bagaimana pengaruh sinar matahari dan sinar UV terhadap degradasi limbah batik dengan fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit-kitosan ?
4. Bagaimana pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi limbah batik dengan fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan dan

TiO₂-N/zeolit-kitosan menggunakan sinar matahari dan sinar UV ?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan uraian masalah, maka penelitian ini dibatasi pada:

1. Bahan yang digunakan untuk pembuatan fotokatalis adalah TiO₂Merck pro analisis.
2. Sumber nitrogen untuk pembuatan fotokatalis TiO₂-N berasal dari urea pro analisis.
3. Preparasi fotokatalis TiO₂-N dilakukan dengan perbandingan TiO₂:urea (10:1 g) menggunakan metode sonikasi.
4. Pengemban yang digunakan untuk fotokatalis adalah zeolit alam berukuran 200 mesh.
5. Variasi massa fotokatalis terhadap volume limbah batik yang digunakan yaitu perbandingan 100:50, 150:50, 100:25, dan 150:25 (mL/mg).
6. Limbah batik yang digunakan adalah limbah batik zat warna tekstil yang berasal dari “Batik Blimbing Malang” yang bertempat di Jalan Candi Jago No.6, Blimbing, kota Malang.
7. Jenis reaktor UV yang digukan terbuat dari bahan kayu yang didalamnya dilapisi dengan alluminium foil dengan ukuran reaktor 40x40x40 cm³.
8. Jenis lampu UV yang digunakan yaitu lampu sankyo 10 watt dengan λ 352 nm.
9. Pengukuran degradasi limbah batik dilakukan dengan menggunakan analia COD.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mengkaji karakteristik fotokatalis yang teremban pada zeolit menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red (FTIR).
2. Mengkaji pengaruh massa fotokatalis dan volume limbah batik terhadap penurunan nilai COD limbah batik.

3. Mengkaji pengaruh sinar matahari dan sinar UV terhadap kemampuan degradasi limbah batik.
4. Mengkaji pengaruh lama penyinaran terhadap kemampuan degradasi limbah batik.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu dapat memberikan informasi mengenai pengaruh massa fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan dan TiO_2 -N/zeolit-kitosan dan volume limbah batik terhadap kemampuan degradasi limbah batik dengan dikaji melalui penyinaran dengan sinar matahari dan sinar UV.





BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Batik

limbah cair batik merupakan limbah cair tekstil yang dihasilkan seluruh kegiatan produksi batik yang dibuang ke lingkungan. Sumber pencemaran limbah batik di lingkungan dihasilkan dari proses penghilangan lilin untuk mendapatkan warna batik yang sesuai. Pencucian lilin dapat menghasilkan limbah batik karena lilin mengandung senyawa fenol yang dapat membahayakan lingkungan sekitar [1].

Zat warna tekstil yang sering digunakan adalah zat warna sintetik karena pemakaian yang praktis, harganya terjangkau dan memiliki variasi warna yang beragam. Zat warna tekstil merupakan salah satu pencemar organik yang bersifat nonbiodegradable, karena zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo. Senyawa azo merupakan senyawa turunan dari gugus benzena. Gugus benzena merupakan gugus yang sangat stabil sehingga sulit didegradasi dan jika dimungkinkan membutuhkan waktu yang lama. Senyawa azo bila terlalu lama berada di lingkungan akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogen dan mutagenik [5].

Senyawa fenolik pada limbah batik seperti naftol, memiliki potensi penghambatan atau efek toksik terhadap sistem pengolahan biologis konvensional. Senyawa fenolik juga merupakan senyawa yang sulit didegradasi oleh mikroorganisme pengurai. Karena kadar naftol yang diperbolehkan terkandung dalam air sangat kecil sehingga memicu dilakukannya beberapa penelitian untuk mendegradasi naftol [19].

Limbah batik merupakan limbah cair tekstil yang memiliki intensitas warna pekat, berkisar 50-2500 skala Pt-Co. Menurut keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. KEP-51/MENLH/10/1995 menetapkan baku mutu limbah cair untuk industri tekstil (batik) parameter *Chemical Oxygen Demand* (COD) kadar maksimum sebesar 100-300 mg/L. Nilai COD limbah tekstil secara umum berkisar antara 150-1200 mg/L[4].

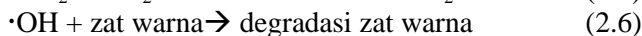
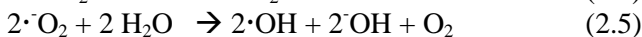
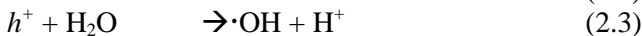
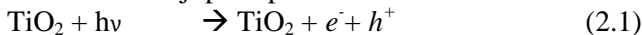
Limbah zat warna dapat diolah menjadi senyawa yang tidak membahayakan lingkungan adapapun metode pengolahannya antara lain fotokatalisis, adsorpsi, fenton dan ozonisasi. Penelitian Agustina

dkk [20] pengolahan limbah dengan menggunakan metode fenton dapat menurunkan persen degradasi sebesar 100%, yaitu pada proses pengadukan selama 0-60 menit pada suhu 25-55°C. Riyani dkk [21] melakukan pengolahan limbah menggunakan metode fotokatalis menunjukkan penurunan persen COD dan BOD berturut-turut sebesar 72,73% dan 48,4%.

2.2 Fotokatalis

Fotokatalisis adalah salah satu metode pengolahan limbah yang melibatkan kombinasi proses fotokimia dan katalis. Sehingga metode fotokatalis memerlukan sinar UV dan katalis (semikonduktor) yang dapat melangsungkan transformasi kimia. Proses fotoreduksi dan fotooksidasi dimulai pada saat fotokatalis mengadsorb energi foton dengan energi yang lebih besar atau sama dengan energi celah semikonduktor sehingga elektron dapat tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi [22].

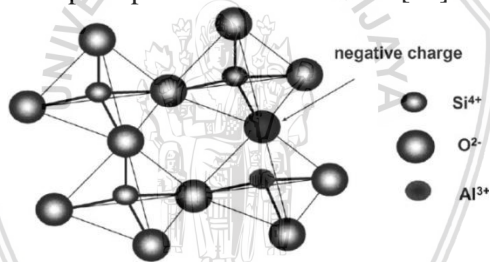
Fotokatalis digunakan untuk mendegradasi suatu senyawa, dengan cara menguraikan suatu senyawa-senyawa organik yang kompleks menjadi lebih sederhana dengan bantuan energi foton yang didalamnya terjadi reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan semikonduktor [23]. Degradasi dapat terjadi ketika semikonduktor TiO_2 berinteraksi dengan sinar pada energi yang sesuai. Elektron pada pita valensi akan pindah ke pita konduksi dan meninggalkan hole positif (h^+) pada pita valensi. Lubang yang terbentuk bermuatan positif dan bereaksi dengan molekul air yang teradsorpsi pada permukaan $\cdot\text{OH}$ yang mempunyai potensial oksidasi besar terhadap molekul organik. Ion hidroksil bereaksi dengan hole sehingga dapat membentuk $\cdot\text{OH}$ yang dapat mendegradasi zat warna [24-25]. Reaksi proses fotokatalis tersaji pada persamaan reaksi 2.1-2.6 :



2.3 Zeolit

Zeolit adalah senyawa zat kimia alumino-silikat berhidrat dengan kation natrium, kalium dan barium. Secara umum, zeolit memiliki molekular sruktur yang unik, di mana atom silikon dikelilingi oleh 4 atom oksigen sehingga membentuk semacam jaringan dengan pola yang teratur. Di beberapa tempat di jaringan ini, atom silikon digantikan degan atom aluminium, yang hanya terkoordinasi dengan 3 atom Oksigen. Atom aluminium ini hanya memiliki muatan 3^+ , sedangkan silikon sendiri memiliki muatan 4^+ . Keberadaan atom aluminium ini secara keseluruhan akan menyebabkan zeolit memiliki muatan negatif. Muatan negatif inilah yang menebabkan zeolit mampu mengikat kation [26].

Manfaat umum dari mineral zeolit yaitu sebagai adsorben, tetapi zeolit juga dapat digunakan sebagai pengemban fotokatalis. Zeolit digunakan sebagai pengemban fotokatalis karena sifat adsorbennya yang tinggi sehingga dapat meningkatkan fotokatalitik dan proses adsorbs pada permukaan fotokatalis [27].



Gambar 2.1: Struktur zeolit [28]

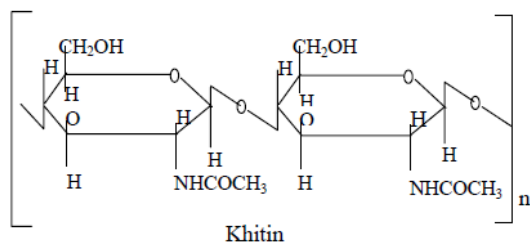
Aktivasi zeolit bertujuan untuk meningkatkan sifat-sifat khusus zeolit dengan menghilangkan unsur-unsur pengotornya dan menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori zeolit. Ada dua cara yang umum digunakan dalam proses aktivasi zeolit, yaitu aktivasi secara fisik dan secara kimia [29]. Aktivasi secara fisik dilakukan dengan cara pemanasan pada suhu 200-400°C selama 2-3 jam untuk menghilangkan molekul-molekul air yang terperangkap di dalam pori-pori kristal zeolit. Aktivasi secara kimia melalui proses destruksi dengan menggunakan pereaksi HCl, NaOH atau H₂SO₄ untuk menghilangkan zat-zat pengotor berupa logam-logam alkali dan alkali tanah serta beberapa jenis logam lainnya yang terdapat di dalam kerangka zeolit [30].

Zeolit dapat meningkatkan kemampuan degradasi pada suatu larutan jika dijadikan pengemban dalam semikonduktor TiO_2 . Zeolit memiliki pori yang banyak dan kapasitas penukar kation yang tinggi sehingga sangat efektif dijadikan pengemban semikonduktor TiO_2 [31]. Wardhani dkk [32] menggunakan fotokatalis TiO_2 -zeolit untuk mendegradasi metilen biru dan terbukti dapat menurunkan nilai COD sebesar 77,9%. Kausar dkk [13] juga melakukan pengembanan zeolit pada fotokatalis TiO_2 -zeolit dengan penambahan ion persulfat untuk mendegradasi metilen orange dan terbukti dapat mendegradasi metilen orange sebesar 83,12%.

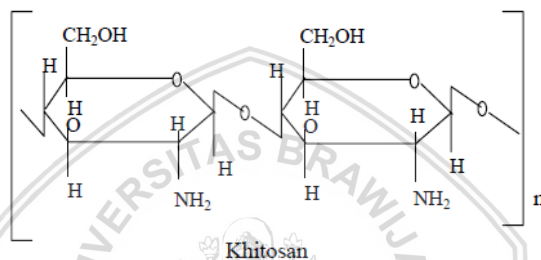
2.4 Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan dari kitin. Kitin merupakan senyawa penyusun rangka luar hewan berkaki banyak. Kitosan termasuk senyawa kelompok sakarida. Kitosan juga merupakan biopolimer linear yang memiliki sifat *biodegradable*, *biokompatible*, dan non toksik. Alasan-alasan tersebut membuat mikro partikel dan nanopartikel dari kitosan sering digunakan dalam beberapa bidang dan aplikasi [33].

Kitosan terbentuk dari senyawa kitin setelah melewati proses deprotonasi menggunakan natrium hidroksida. Deprotonasi adalah pemisahan atau pelepasan ikatan-ikatan antara protein dan kitin dan membentuk nuproteinat yang dapat larut. Proses selanjutnya yaitu demineralisasi yang bertujuan untuk menghilangkan mineral-mineral yang terdapat pada kulit binatang bercangkang, menggunakan asam klorida yang akan melarutkan garam-garam kalsium. Proses deasetilasi yaitu proses pemutusan gugus asetil dari gugus N-asetil pada kitin dan menghasilkan kitosan. Proses deasetilase menggunakan larutan alkali panas seperti NaOH dalam waktu yang lama [34]. Kitosan dapat berfungsi sebagai adsorben karena kitosan memiliki gugus amina bebas (NH_2) dan hidroksil (OH) yang dapat bereaksi dengan gugus reaktif dari zat warna tekstil. Keunggulan kitosan digunakan adsorben yaitu karena harganya yang terjangkau, sangat melimpah di alam dan tidak beracun[35].

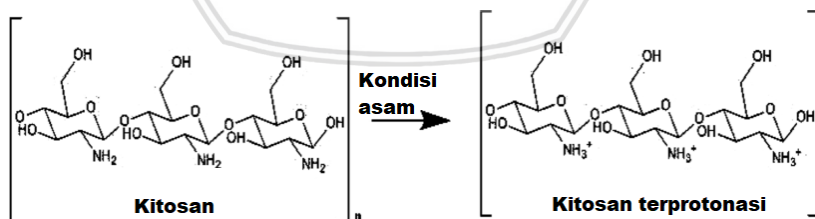


↓ NaOH



Gambar 2.2: Struktur Kitin dan Kitosan [3]

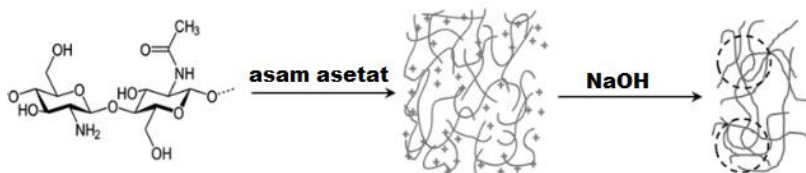
Kitosan dapat larut dalam larutan organik yang bersifat asam seperti asam asetat 1-2% pada temperatur tinggi. Kitosan dapat menyebabkan depolimerisasi karena larutan asam akan menyebabkan gugus amina ($-\text{NH}_2$) yang bermuatan positif akan menangkap ion H^+ dan menjadi ($-\text{NH}_3^+$) yang dapat berikatan kuat dengan ion negatif dan molekul makro seperti lemak, karbohidrat, dan protein [36-37].



Gambar 2.3: Reaksi kitosan pada kondisi asam yang menyebabkan gugus amina ($-\text{NH}_2$) terprotonasi menjadi ($-\text{NH}_3^+$) [38]

Penambahan larutan basa seperti NaOH akan dapat menetralkan kitosan membentuk gumpalan atau padatan seperti gel. Sehingga penambahan larutan basa akan menyebabkan kitosan tidak

larut kembali. Kitosan sering digunakan untuk membuat granul dengan penambahan larutan basa karena sifat tersebut [37].

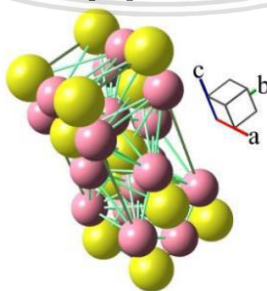


Gambar 2.4: Reaksi penambahan kitosan dengan asam dan basa [37]

2.5 Semikonduktor TiO_2

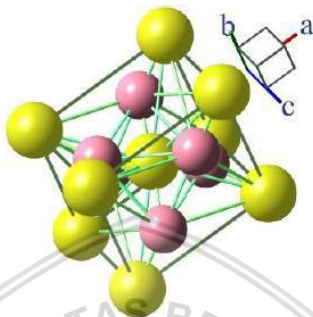
TiO_2 merupakan bahan semikonduktor tipe *n* karena kekurangan oksigen, semikonduktor ini memiliki nilai *band gap* yang panjang dan biasanya ada dalam tiga struktur yaitu rutil, anatase dan amorf [38-40]. Perbedaan nilai *band gap* rutil dan anatase yaitu $\sim 3,2$, nilai *band gap* untuk anatase yaitu $3,2 \text{ eV}$ dan nilai *band gap* rutile yaitu $3,0 \text{ eV}$ [41-44]. Semikonduktor TiO_2 merupakan katalis yang paling efektif karena selain nilai *band gap* yang tinggi TiO_2 harganya terjangkau, tidak beracun, dan sangat melimpah di alam [7].

Sifat fisis semionduktor TiO_2 sangat dipengaruhi oleh morfologi, ukuran, dan struktur kristalnya. Struktur Kristal TiO_2 diantaranya yaitu rutil, anatase dan brookite. Struktur Kristal TiO_2 yang paling efektif yaitu TiO_2 fase anatase karena memiliki nilai *band gap* yang lebih besar. Semikonduktor TiO_2 mampu menyerap sinar UV berkisaran $350\text{-}380 \text{ nm}$ [45].



Gambar 2.5: Struktur Kristal TiO_2 Anatase [46]

Gambar 2.5 menunjukkan struktur kristal TiO_2 anatase, Ti_4^{+} ditunjukkan pada bulatan besar berwarna kuning dan O_2^{-} ditunjukkan dengan bulatan kecil berwarna merah muda. Sifat kristal anatase ini membentuk 8 tetragonal bipyramida berpusat badan.



Gambar 2.6: Struktur Kristal TiO_2 Rutil [47]

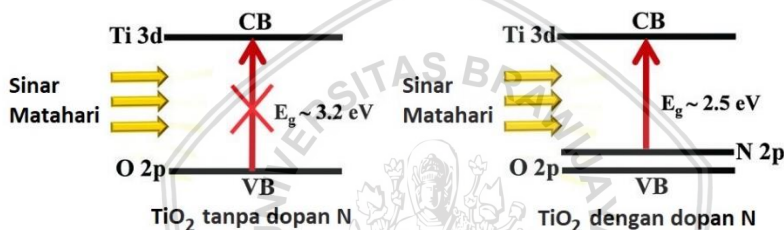
Gambar 2.6 menunjukkan struktur kristal TiO_2 fase rutil, Ti_4^{+} ditunjukkan dengan bulatan besar berwarna kuning dan O_2^{-} ditunjukkan dengan bulatan kecil berwarna merah muda. Setiap atom titanium dikelilingi oleh 6 atom oksigen pada enam sudut yang teratur dan setiap atom oksigen dikelilingi 3 atom titanium pada sudut sama sisi [48].

Pemanfaatan TiO_2 secara luas yaitu digunakan dengan sel surya, elektrode, dioda, fotokatalisis, dll. TiO_2 dianggap sebagai fotokatalis terbaik dalam mengurangi toksisitas air dari sejumlah polutan organik [49]. Pembuatan *beads* TiO_2 dilakukan dengan menggunakan alat syringe pump dengan menghasilkan granul-granul TiO_2 yang dapat digunakan sebagai fotokatalis [50].

Limbah yang mengandung senyawa berbahaya didegradasi menggunakan fotokatalis TiO_2 , maka senyawa berbahaya tersebut akan diubah menjadi CO_2 dan H_2O . Aktivitas fotokatalitik TiO_2 sangat dipengaruhi oleh struktur kristal, partikel, luas permukaan, dll. Pemanfaatan fotokatalis akan lebih efisien jika pada permukaan bahan semikonduktor TiO_2 dikenai energi foton dari sinar ultra violet (UV) yang mempunyai energi lebih besar dari energi *band gap* semikonduktor tersebut [51], sehingga akan terbentuk pasangan elektron (e^-) dan *hole* (h^+) yang dapat mereduksi atau mengoksidasi senyawa senyawa berbahaya tersebut [52].

2.6 Dopan N pada Semikonduktor TiO_2

Berbagai teknik dilakukan untuk meningkatkan kemampuan fotokatalitik TiO_2 seperti doping. Doping merupakan proses pemasukan atom lain yang digunakan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan, salah satunya yaitu untuk memperoleh semikonduktor yang memiliki celah pita yang lebih rendah dari celah pita asalnya [53]. Salah satu contoh dopan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO_2 adalah dopan N dari urea. Dopan ini dalam matriks TiO_2 akan memperkecil nilai *band gap* TiO_2 sehingga terjadi pergeseran penyerapan spektrum sinar dari sinar UV ke sinar tampak [54]. Skema penurunan energi gap setelah adanya dopan N pada TiO_2 terdapat pada gambar 2.7 [55]:



Gambar 2.7: Skema penurunan energi gap setelah adanya dopan N [55].

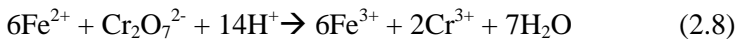
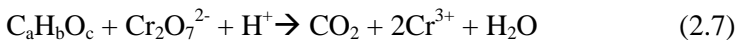
Prinsip fotokatalis yaitu perpindahan elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga meninggalkan lubang pada pita valensi dan akan bereaksi membentuk OH radikal proses reaksi dijelaskan pada persamaan reaksi (2.1) - (2.6). Dopan N pada TiO_2 akan menurunkan nilai *band gap*, karena pita valensi baru yang terbentuk yaitu pita N 2p akan berada di atas pita valensi O 2p sehingga jarak celah pita TiO_2 akan berkurang dari 3,2 eV menjadi 2,5 eV. Berkurangnya jarak celah pita akan menggeser pita serapan ke daerah panjang gelombang yang lebih besar sehingga akan mengarah ke aktivitas sinar tampak. Dopan N pada kisi TiO_2 terjadi dengan dua cara yaitu substitusi atau inersi. Dopan N secara substitusi akan melibatkan penggantian oksigen, karena permukaan termodifikasi dengan pelekut nitrogen dengan gaya interaksi seperti interaksi dipol-dipol, gaya Van der Waals, gaya London atau interaksi elektrostatis. Dopan N secara inersi akan mempengaruhi

struktur TiO_2 , yang melibatkan penambahan nitrogen ke dalam kisi TiO_2 [55].

2.7 Nilai COD

Chemical Oxygen Demand (COD) atau Kebutuhan Oksigen Kimia adalah jumlah oksigen (mg.O_2) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang ada dalam 1 liter sample air, dimana pengoksidasi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ digunakan sebagai sumber oksigen (*oxygen agent*). Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis, dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut dalam air [56].

Selama reaksi yang berlangsung kurang lebih 1 jam ini, uap direfluk dengan alat kondensor, agar zat organik volatil tidak lenyap keluar. HgSO_4 ditambahkan sebagai katalisator untuk mempercepat reaksi. Sedang merkuri sulfat ditambahkan untuk menghilangkan gangguan klorida yang pada umumnya ada di dalam buangan. Untuk memastikan bahwa hampir semua zat organik habis teroksidasi maka zat pengoksidasi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ masih harus tersisa sesudah direfluk. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang tersisa di dalam larutan tersebut digunakan untuk menentukan berapa oksigen yang telah terpakai. Sisa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tersebut ditentukan melalui titrasi dengan ferro ammonium sulfat (FAS). Indikator ferroin digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi yaitu disaat warna hijau biru larutan berubah menjadi coklat merah. Sisa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dalam larutan blanko adalah $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ awal, karena diharapkan blanko tidak mengandung zat organik yang dapat dioksidasi oleh $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [57]. Reaksi yang terjadi pada penentuan nilai COD terdapat pada reaksi (2.7-2-8) [56-57]:



Besar nilai COD merupakan ukuran jumlah oksigen yang dapat dikonsumsi oleh reaksi pada suatu larutan yang diukur, nilai COD umumnya dinyatakan dalam massa oksigen yang dikonsumsi milligram per liter (mg/L). Analisa COD digunakan untuk menghitung kandungan organik dalam larutan, jumlah polutan yang

teroksidasi yang ditentukan pada suatu limbah juga dapat ditentukan menggunakan analisa COD [58]. Berikut rumus COD yang digunakan terdapat pada persamaan (2.9) [59].

$$\text{Kadar COD } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{mL sampel}} \quad (2.9)$$

A = volume pentiter untuk blangko (mL)

B = volume pentiter untuk sampel (mL)

N = Normalitas ferro ammonium sulfat (FAS) (N)

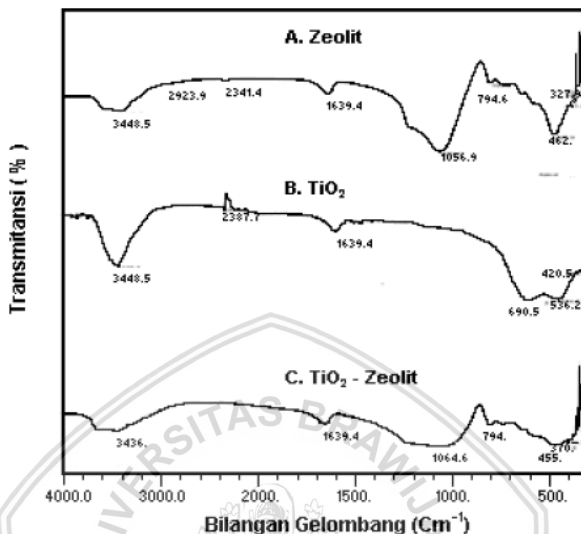
2.8 Karakterisasi dengan Fourier Transform Infrared (FTIR)

Prinsip kerja spektroskopi FTIR adalah mengenali gugus fungsi suatu senyawa dari absorbansi inframerah yang dilakukan terhadap senyawa yang akan dianalisis. Adanya interaksi energi dengan materi menyebabkan vibrasi molekul terbaca oleh dektektor pada bilangan gelombang tertentu. Pola absorbansi yang di serap setiap senyawa berbeda-beda, sehingga senyawa-senyawa tersebut dapat di bedakan.

Radiasi gelombang elektromagnetik jika mengenai suatu materi akan terjadi interaksi diantaranya yaitu penyerapan energi atau absorpsi oleh atom-atom atau molekul-molekul dari materi tersebut. Absorpsi yang terjadi sinar ultraviolet dan cahaya matahari akan menyebabkan tereksitasinya elektron. Sedangkan adsorpsi radiasi inframerah, energinya tidak cukup untuk meneksitasi elektron tetapi menyebabkan peningkatan amplitudo getaran atau vibrasi atom-atom pada suatu molekul. Penyerapan radiasi gelombang elektromagnetik suatu senyawa menyerap radiasi dengan panjang gelombang tertentu bergantung pada struktur senyawa tersebut, sehingga banyak pengembangan metode spektroskopi baik spektroskopi atomik maupun molekuler [60].

Salah satu metode spektroskopi yang berkembang yaitu spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*), yaitu metode spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk analisa hasil spektrumnya. Metode spektroskopi yang digunakan adalah metode absorpsi, yaitu metode spektroskopi yang didasarkan adanya perbedaan penyerapan radiasi inframerah. Absorbs inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika memenuhi syarat yaitu, kesesuaian antara frekuensi radiasi inframerah dengan

frekuensi vibrasional molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi [60].



Gambar 2.8: Spektra FTIR (A) Zeolit, (B) Kristal TiO_2 (Anatase,) (C) TiO_2 -Zeolit [27]

Spektrofotometer FTIR dapat mengkarakterisasi gugus-gugus fungsional secara kualitatif dari hasil yang disajikan pada **Gambar 2.8** yaitu terlihat spektra zeolit, TiO_2 dan TiO_2 -zeolit. Spektra zeolit terlihat pada bilangan gelombang $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menunjukkan karakteristik untuk regangang O-H oktahedral (O-H regang) dari H_2O , yang diperkuat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1639 cm^{-1} yang merupakan serapan deformasi dari H_2O (O-H tekuk). Serapan pada bilangan gelombang $2992,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C-H, gugus C-H ini diduga berasal dari pengotor senyawa organik yang tereperangkap dalam kerangka zeolit. Serapan pada bilangan gelombang $1056,9 \text{ cm}^{-1}$ dan $794,6 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan regangan asimetris dan asimetris eksternal O-Si-O atau O-Al-O. Serapan pada bilangan gelombang $462,9 \text{ cm}^{-1}$ adalah karakteristik ikatan Al-O dan Si-O bonding. Spektra FTIR TiO_2 -Zeolit menunjukkan adanya pergeseran serapan bilangan gelombang $3436,9 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan ikatan O-H regang. Pada spektra TiO_2 -Zeolit muncul kembali bilangan gelombang $1639,4 \text{ cm}^{-1}$ yang berasal dari ikatan O-H. Dari hasil

analisis FTIR ini belum dapat dipastikan terbentuknya TiO_2 pada permukaan zeolit baik eksternal maupun internal, yaitu dengan tidak munculnya serapan pada daerah sekitar 2300 cm^{-1} , 690 cm^{-1} dan 420 cm^{-1} yang merupakan karakter TiO_2 [27].



BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Brawijaya, Malang, pada bulan September sampai bulan Desember 2017.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, hot plate, shaker, oven, magnetic stirrer, syringe pump, sonikator Branson 2210, tanur *furnance 6000 Branstead Thermolyne*, neraca analitik *Mettler PE 300*, mortar dan penggerus porselen

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cair batik, zeolit alam, TiO_2 p.a (*Merck*), urea p.a, HCl teknis 32%, etanol 96%, asam asetat 36%, kitosan (*pharmacy grade*), NaOH, HgSO_4 p.a (*Merck*), H_2SO_4 98,08% (*Smart Lab*), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a (*Merck*), ammonium besi sulfat (*Merck*), indikator ferroin (*Merck*) dan aquades.

3.3 Tahapan Penelitian

Tahap-tahap penelitian ini yaitu:

1. Preparasi dan aktivasi zeolit alam.
2. Preparasi fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$
3. Preparasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan TiO_2 terimpregnasi pada zeolit.
4. Sintesis granul $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit-kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{/zeolit-kitosan}$
5. Uji fotodegradasi pada limbah batik.
 - a) Pengaruh komposisi massa fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit-kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{/zeolit-kitosan}$ dan volume limbah batik terhadap kemampuan degradasi.
 - b) Pengaruh sinar UV dan matahari terhadap kemampuan degradasi.

- c) Pengaruh lama penyinaran.
6. Penentuan konsentrasi limbah hasil degradasi dengan menganalisis nilai COD limbah
7. Analisa data

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam dihaluskan menggunakan mortar dan penggerus porselin kemudian diayak dengan menggunakan ayakan 150 mesh. Zeolit yang lolos dalam ayakan tersebut kemudian diayak kembali menggunakan ayakan berukuran 200 mesh. Setiap 50 gram zeolit alam yang lolos dari ayakan 200 mesh dicuci dengan menggunakan 250 mL akuades dalam erlenmeyer 250 mL diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik selama 15 menit. Suspensi disaring dengan menggunakan kertas saring dan endapan yang diperoleh dikeringkan hingga kering pada suhu $\pm 110^{\circ}\text{C}$.

Zeolit yang telah dicuci sebanyak ± 96 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, masing-masing erlenmeyer 16 g ditambahkan dengan 150 mL HCl 0,4 M. Erlenmeyer ditutup dengan aluminium foil kemudian di shaker selama 4 jam dengan kecepatan 100 rpm. Zeolit disaring dan dicuci menggunakan akuades hingga filtrat bebas dari ion Cl^- . Uji filtrat bebas ion Cl^- dilakukan dengan mendeteksi pH filtrat hingga sama dengan pH akuades. Zeolit yang telah bebas dari ion Cl^- dikeringkan dalam oven hingga kering, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam. Hasil zeolit teraktivasi selanjutnya ditimbang.

3.4.2 Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

Sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan cara menggunakan perbandingan massa $\text{TiO}_2\text{:Urea}$ (10:1 b/b) yaitu dengan cara mencampurkan 2,4 g TiO_2 dengan 0,24 g urea dan 5 mL akuades dalam erlenmeyer. Suspensi kemudian disonikasi selama 30 menit dan selanjutnya dipanaskan di atas pemanas pemanas hingga akuades menguap. Suspensi kemudian dipindahkan ke dalam oven pada suhu 110°C hingga kering dan dikalsinasi pada suhu 300°C selama 2 jam. Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ selanjutnya diimpregnasikan pada zeolit yang telah diaktivasi.

3.4.3 Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan menimbang TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ yaitu 1,2 g yang dicampurkan dengan 3 g zeolit teraktivasi. Campuran yang diperoleh ditambah dengan 10 mL etanol 96% dalam gelas kimia 50 mL yang kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. TiO_2 -zeolit dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C hingga kering dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam.

3.4.4 Sintesis Granul TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Zeolit/Kitosan

Pembuatan granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit-kitosan dilakukan dengan cara menggunakan kitosan sebanyak 0,25 g yang kemudian dilarutkan dengan 9 mL asam asetat 1% dalam gelas kimia 50 mL. Suspensi diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit dan terbentuk gel, kemudian ditambahkan dengan 2,5 g TiO_2 /zeolit maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit hasil preparasi, kemudian dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit. Pembuatan granul dilakukan menggunakan *syringe pump* dengan laju alir 50mL/jam yang diteteskan ke dalam gelas kimia berisi NaOH 0,4 M, dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama ± 1 jam.

3.4.5 Uji Fotodegradasi pada Limbah Batik

3.4.5.1 Penentuan Rasio Optimum Fotokatalis dan Limbah

Limbah batik ditempatkan masing-masing pada 4 gelas yang berbeda. Gelas 1 diisi dengan 100 mg granul fotokatalis dan 25 mL limbah, gelas 2 diisi dengan 100 mg granul fotokatalis dan 50 mL limbah, gelas 3 diisi dengan 150 mg granul fotokatalis dan 25mL limbah, dan gelas 4 diisi dengan 150 mg granul fotokatalis dan 50 mL limbah. Keempat gelas limbah kemudian diberi label dan diletakkan ditempat yang terpapar sinar UV dan sinar matahari langsung selama 5 jam. Limbah setelah degradasi diambil dan dilakukan analisa COD seperti pada 3.4.6.

3.4.5.2 Uji Pengaruh Lama Penyinaran

Limbah batik ditempatkan masing-masing sebanyak 50 mL pada 4 gelas berbeda dan ditambahkan granul TiO_2 /zeolit-kitosan masing-masing 150 mg ke tiap gelas. Limbah batik ditempatkan masing-masing sebanyak 25 mL pada 4 gelas berbeda dan ditambahkan granul TiO_2 N/zeolit-kitosan masing-masing 100 mg ke tiap gelas. Limbah kemudian diberi label dan diletakkan ditempat yang terkena sinar UV langsung selama 2,4,6 dan 8 jam. Limbah setelah degradasi diambil dan dilakukan analisa COD seperti pada **3.4.6**.

Limbah batik ditempatkan masing-masing sebanyak 25 mL pada 4 gelas berbeda dan ditambahkan granul TiO_2 /zeolit-kitosan masing-masing 100 mg ke tiap gelas. Limbah batik ditempatkan masing-masing sebanyak 50 mL pada 4 gelas berbeda dan ditambahkan granul TiO_2 N/zeolit-kitosan masing-masing 100 mg ke tiap gelas. Limbah kemudian diberi label dan diletakkan ditempat yang terkena sinar matahari langsung selama 2,4,6 dan 8 jam. Limbah setelah degradasi diambil dan dilakukan analisa COD seperti pada **3.4.6**.

3.4.6 Analisa COD Limbah Batik

Limbah cair batik hasil degradasi diencerkan 10 kali kemudian diambil sebanyak 25 mL dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Larutan kemudian ditambah 0,5 g HgSO_4 dan ditambah 5 mL H_2SO_4 pekat. Setelah dingin, larutan ditambah $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebanyak 25 mL dan ditambahkan batu didih. Erlenmeyer yang berisi campuran larutan dirangkai dalam alat refluks dan air kondensor dialirkan. Kemudian larutan dalam Erlenmeyer ditambahkan dengan H_2SO_4 pekat sebanyak 32,5mL melalui kondensor. Larutan tersebut direfluks selama 1 jam pada suhu 265°C . Larutan hasil refluks ditunggu hingga dingin dan dilanjutkan dengan menambahkan 5 tetes indikator Ferroin. Larutan tersebut lalu dititrasi dengan larutan FAS dandicatat volume titrasinya. Perhitungan nilai COD dilakukan dengan menggunakan rumus pada persamaan 2.9.

3.4.7 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Zeolit sebelum dan sesudah dikalsinasi, zeolit terimpregnasi TiO_2 , TiO_2 (*pharmacy grade*), dan TiO_2 -zeolit-kitosan masing-masing ditimbang sebanyak 0,5 g dan digerus hingga halus. Masing-masing sampel kemudian dicampur dengan KBr 1:6 dan dijadikan lapis tipis di *sample holder*. Ketiga sampel disinari dengan infra merah untuk didapati spektra. Spektra yang didapat kemudian dibandingkan dengan literatur.

3.4.8 Analisa Data Penentuan Persentase Degradasi Limbah Batik (%)

Persentase limbah batik yang terdegradasi ditentukan melalui persamaan:

$$\text{Degradasi (\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (3.1)$$

Keterangan:

C_0 = Nilai COD sebelum penyinaran

C_1 = Nilai COD setelah penyinaran



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Preparasi zeolit alam bertujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorben zeolit, preparasi dilakukan dengan cara mencuci zeolit alam yang telah dihaluskan dan di ayak menggunakan ayakan mesh. Zeolit dihaluskan dengan penghalus mortar bertujuan untuk memperluas luas permukaan zeolit dan untuk meningkatkan sisi aktif zeolit. Zeolit yang sudah halus dicuci menggunakan akuades dan diaduk menggunakan pengaduk magnet bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang larut dalam akuades sehingga pori-pori zeolit semakin terbuka. Zeolit yang sudah dicuci di keringkan menggunakan oven pada suhu 110 °C untuk menghilangkan kandungan air yang ada dalam zeolit.

Zeolit yang sudah dicuci kemudian diaktivasi dengan cara menambahkan HCl 0,4 M. Penambahan HCl bertujuan untuk mengaktivasi zeolit pada suasana asam. Konsentrasi HCl yang digunakan tidak terlalu pekat karena asam klorida sangat peka terhadap zeolit dan dapat merusak struktur alumina-silika. Menurut Eddy [61] perlakuan asam terhadap zeolit dapat menyebabkan rasio Si/Al meningkat dan dapat menyebabkan sampel katalis menjadi lebih asam dan dapat menyebabkan sampel rusak. Weitkamp [62] menyatakan dalam penelitiannya bahwa zeolit dapat terdealuminasi dengan perlakuan asam menggunakan asam nitrat pada konsentrasi 4 M sampai dengan 10 M, sedangkan dengan menggunakan HCl terdealuminasi pada konsentrasi 0,1 M sampai 11 M. Meningkatnya rasio Si/Al dapat mengakibatkan penurunan ukuran pori karena rantai Si-O lebih pendek daripada rantai Al-O sehingga ukuran kerangka menjadi lebih kecil. Aktivasi menggunakan asam juga dapat menyebabkan pengotor yang terperangkap pada pori-pori zeolit hilang, pengotor yang umumnya terperangkap pada pori-pori zeolit yaitu Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 , MgO , dan Fe_2O_3 . Pengotor yang terdapat pada pori-pori akan larut dan menghilang sehingga menyebabkan luas permukaan akan meningkat sehingga kemampuan zeolit sebagai adsorben dapat meningkat [61].

Zeolit yang sudah diaktivasi menggunakan asam klorida kemudian dicuci menggunakan akuades untuk menghilangkan ion

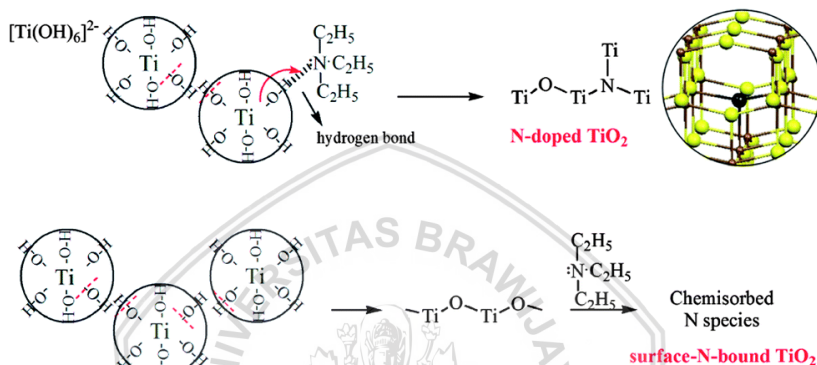
Cl^- yang masih terperangkap di dalam pori-pori zeolit. Zeolit dapat dinyatakan bebas ion Cl^- dengan mengukur pH air bekas cucian zeolit jika pH air cucian sama dengan pH akuades yang digunakan untuk mencuci maka zeolit bebas ion Cl^- , sehingga pencucian menggunakan akuades dilakukan hingga pH air bekas cucian sama dengan pH akuades. Zeolit yang bebas ion Cl^- dikeringkan didalam oven pada suhu 110°C untuk menghilangkan air yang terkandung dalam zeolit. Zeolit bebas air dikalsinasi dengan menggunakan tanur pada suhu 500°C selama 5 jam. Kalsinasi pada zeolit bertujuan untuk menghilangkan molekul-molekul air dan pengotor organik yang dapat mengganggu kestabilan senyawa. Kalsinasi juga dapat meningkatkan luas permukaan zeolit sehingga kemampuan absorben zeolit meningkat. Zeolit yang telah diaktivasi secara kimia maupun fisika akan memiliki kemampuan absorpsi yang besar. Utami [63] menambahkan bahwa dengan adanya kalsinasi akan menguapkan basa Bronsted dan H_2O serta mengatur tata letak atom yang tertukar sehingga terbentuk oksida logam yang stabil. Zeolit yang telah diaktivasi secara fisika dan kimia memiliki kemampuan adsorpsi yang besar.

4.2 Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

Sintesis fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan menggunakan perbandingan massa TiO_2 :Urea yaitu 10:1 b/b dengan menggunakan metode sonikasi. Penambahan dopan N pada TiO_2 bertujuan untuk menggeser pita serapan ke daerah sinar tampak karena TiO_2 bekerja efektif terhadap sinar UV sehingga perlu adanya modifikasi dengan dopan N untuk membuat fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang efektif terhadap sinar tampak yaitu sinar matahari. Metode sonifikasi yang digunakan untuk dopan N berfungsi untuk memperkecil ukuran partikel sehingga memudahkan proses penyisipan atom N terhadap TiO_2 ukuran partikel yang kecil akan dapat meningkatkan luas permukaan partikel secara keseluruhan menjadi lebih besar. Istigfarini [64] melakukan penelitian menggunakan partikel SrTiO_3 yang disintesis menggunakan metode padatan memiliki ukuran 55,77 nm, dan dilakukan sonikasi menjadi 39,47 nm, sedangkan hasil sintesis menggunakan metode sonikasi memiliki ukuran 26,27 nm. Suspensi $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang terbentuk kemudian dikalsinasi pada suhu 300°C selama 2 jam untuk menghilangkan molekul-molekul air dan

pengotor organik yang masih terdapat dalam campuran $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan menstabilkan ikatan $\text{TiO}_2\text{-N}$ agar lebih kuat.

$\text{TiO}_2\text{-N}$ tersintesis dengan cara tersubstitusi yaitu atom N menggantikan atom O dari TiO_2 . Penelitian Hu dkk [65] pada **Gambar 4.1** menunjukkan skema yang diusulkan pada reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$. Hu dkk [65] juga menyebutkan bahwa penambahan atom N tidak mengubah struktur kristal dari TiO_2 .



Gambar 4.1: Reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan substitusi atom N dari trietilamin [65]

4.3 Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan penambahan 1,2 gram TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasikan ke dalam 3 g zeolit. TiO_2 dan zeolit dicampurkan dan ditambahkan etanol 96% yang berfungsi untuk membantu pendispersian TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam mineral zeolit. Selain itu, menurut Eddy [62], etanol yang berfungsi untuk mendispersikan TiO_2 juga berfungsi untuk menyerap pengotor-pengotor polar. Pengembunan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam zeolit berfungsi untuk memperluas permukaan dari suatu padatan. Suspensi kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. Pengadukan selama 5 jam berfungsi untuk memasukkan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam internal pori zeolit agar pendispersian berlangsung optimal. Suspensi kemudian dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam untuk menghilangkan molekul air.

Setthaya dkk [66] dalam penelitiannya membandingkan metode solvothermal dan impregnasi pada pencampuran TiO_2 dengan zeolit, diperoleh hasil yaitu metode impregnasi mampu mendegradasi lebih baik yaitu sebesar 99,43% pada metilen biru, sedangkan metode solvothermal mampu mendegradasi sebesar 97,23%. Wardhani dkk [32] dalam penelitiannya juga menggunakan fotokatalis TiO_2 /Zeolit untuk mendegradasi metilen biru dan menunjukkan penurunan nilai COD sebesar 77,9%.

4.4 Sintesis Granul TiO_2 /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan

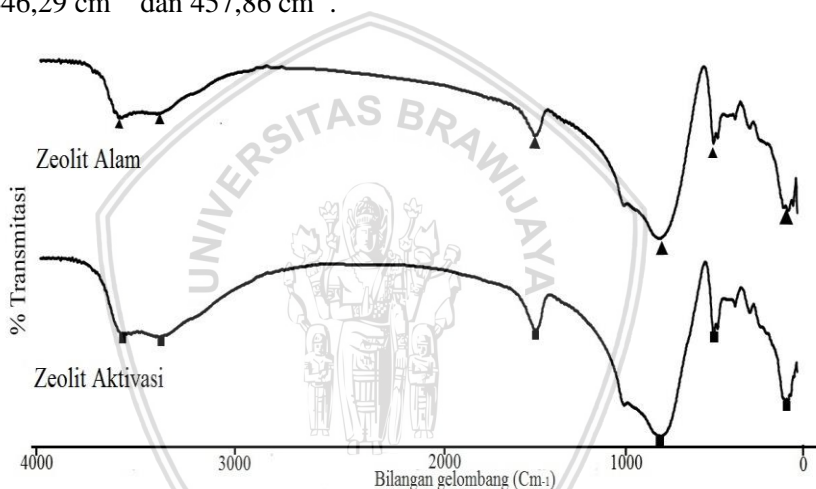
Pembuatan granul dilakukan dengan menambahkan kitosan pada TiO_2 dan TiO_2 -N yang terimpregnasi pada zeolit. Kitosan dipilih karena mampu membentuk gel yang akan berinteraksi dengan jaringan. Pembuatan granul dilakukan dengan menggunakan kitosan yang kemudian dilarutkan ke dalam asam asetat 1%. Asam asetat berfungsi sebagai pelarut kitosan karena kitosan larut dalam suasana asam dan mampu membentuk gel pada konsentrasi tertentu. Suspensi diaduk selama 30 menit menggunakan pengaduk magnet agar gel yang terbentuk homogen. Kemudian ditambah TiO_2 /zeolit dan TiO_2 -N/zeolit hasil preparasi dan dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit agar homogen. Pembuatan granul dilakukan dengan menggunakan *syringe pump* dengan laju alir 50 mL/jam yang ditetaskan ke dalam gelas kimia berisi NaOH 0,4 M, karena gel yang terbentuk dari kitosan akan menggumpal dan membentuk bola-bola manik pada suasana basa. Granul yang terbentuk kemudian dibilas dengan akuades hingga pH air cucian sama dengan pH akuades dan dikeringkan dalam oven.

4.5 Karakterisasi Fotokatalis dengan FTIR

4.5.1 Karakterisasi Zeolit Teraktivasi dan Belum Teraktivasi

Berdasarkan Gambar 4.2 diperoleh spektra FTIR Zeolit teraktivasi dan zeolit belum teraktivasi. Spektra zeolite teraktivasi dan belum teraktivasi terlihat pada bilangan gelombang $3428,03 \text{ cm}^{-1}$ dan $3435,75 \text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menunjukkan karakteristik untuk regangan O-H oktahedral (O-H regang) dari H_2O yang diperkuat adanya pita serapan pada panjang gelombang $1649,79 \text{ cm}^{-1}$ dan $1645,55 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan deformasi

dari H₂O (O-H tekuk). Pada kedua spektra terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan adanya serapan vibrasi ulur asimetri –O-T-O yang merupakan ikatan yang terdapa pada zeolit teraktivasi dan zeolit belum teraktivasi di bilangan gelombang 1053,82 cm⁻¹ dan 1049,97 cm⁻¹. Pada spektra zeolit teraktivasi dan zeolit belum teraktivasi terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan adanya serapan vibrasi ulur asimetri O-T-O yaitu pada bilangan gelombang 797,31 cm⁻¹ dan 797,31 cm⁻¹. Pada spektra zeolit teraktivasi dan zeolit belum teraktivasi terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan adanya serapan vibrasi tekuk Al-O dan Si-O yaitu pada bilangan gelombang 446,29 cm⁻¹ dan 457,86 cm⁻¹.



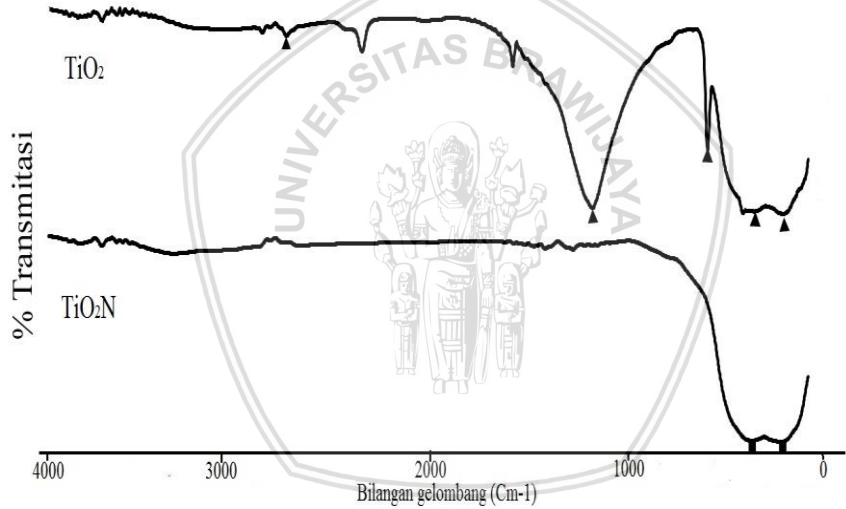
Gambar 4.2: Spektra Zeolit Teraktivasi dan Belum Teraktivasi

4.5.2 Karakterisasi TiO₂ dan TiO₂N

Berdasarkan **Gambar 4.3** diperoleh spektra FTIR TiO₂ dan TiO₂N. Spektra TiO₂ terlihat pada bilangan gelombang 1422,20 cm⁻¹ yang menunjukkan karakteristik untuk vibrasi tekuk O-H. Pada kedua spektra terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan adanya serapan vibrasi tekuk Ti-O yaitu pada TiO₂ di bilangan gelombang 656,51 cm⁻¹ pada TiO₂N pada bilangan gelombang 668,09 cm⁻¹. Serapan pada bilangan gelombang 531,15 cm⁻¹ pada TiO₂N adalah karakteristik ikatan Ti-N.

Tabel. 4.1: Data Spektra Zeolit Teraktivasi dan Belum Teraktivasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
Zeolit Teraktivasi	Zeolit Belum Teraktivasi	Gugus Fungsi	Pustaka
3428,03	3435,75	-O-H regang	3448 [27]
1649,79	1645,55	-O-H tekuk	1639 [27]
1053,82	1049,97	Vibrasi ulur asimetri -O-T-O	1050-995 [67]
797,31	797,31	Vibrasi ulur asimetri -O-T-O	794 [67]
446,29	457,86	Vibrasi tekuk -Al-O dan -Si-O	464-400 [67]



Gambar 4.3: Spektra TiO₂ dan TiO₂N

Tabel 4.2: Data Spektra TiO₂ dan TiO₂N

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
TiO ₂	TiO ₂ N	Gugus Fungsi	Pustaka
1422,2	-	Vibrasi tekuk -O-H	1450-1400 [69]
656,51	668,09	Vibrasi tekuk -Ti-O	670- 642 [70]
-	531,15	Vibrasi -Ti-N	505-689 [68]

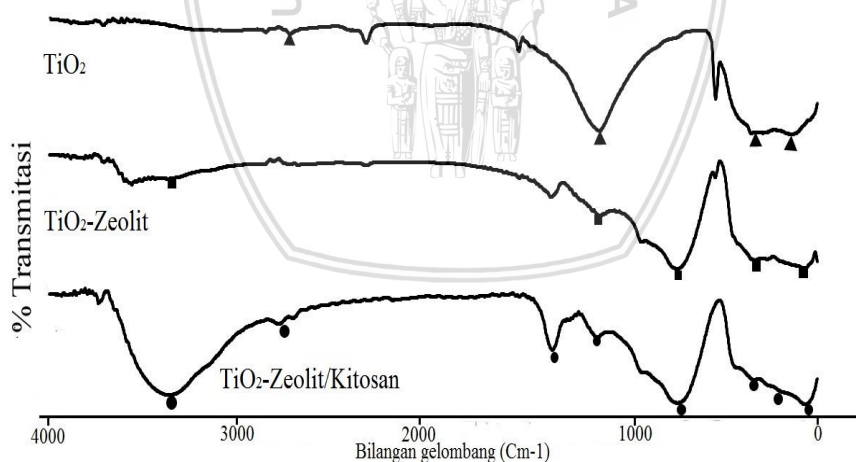
4.5.3 Karakterisasi TiO_2 , TiO_2 -Zeolit dan TiO_2 -Zeolit/Kitosan

Berdasarkan **Gambar 4.4** diperoleh spektra FTIR TiO_2 , TiO_2 -zeolit, TiO_2 -zeolit/kitosan. Spektra TiO_2 -zeolit dan TiO_2 -zeolit/kitosan terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik gugus O-H oktahedral (vibrasi ulur O-H) dari H_2O yaitu $3445,39 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit dan $3443,46 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit/kitosan. Spektra TiO_2 -zeolit/kitosan terlihat pada bilangan gelombang $2859,07 \text{ cm}^{-1}$ terdapat pita serapan yang menunjukkan karakteristik untuk CH_3 yang merupakan gugus fungsi dari kitosan, bilangan gelombang $1377,84 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik vibrasi gugus C-N, dan bilangan gelombang $1223,55 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik vibrasi tekuk N-H. Pada ketiga spektra terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan adanya serapan vibrasi tekuk O-H yaitu pada TiO_2 di bilangan gelombang $1642,07 \text{ cm}^{-1}$, TiO_2 -Zeolit pada bilangan gelombang $1649,79 \text{ cm}^{-1}$ dan TiO_2 -zeolit/kitosan pada bilangan gelombang $1642,07 \text{ cm}^{-1}$. Kedua spektra TiO_2 -zeolit dan TiO_2 -zeolit/kitosan terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik dari ikatan vibrasi ulur asimetri O-T-O bilangan gelombang $1055,75 \text{ cm}^{-1}$. Serapan pada bilangan gelombang $779,95 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit/kitosan dan $779,5$ pada TiO_2 -Zeolit/Kitosan adalah karakteristik ikatan vibrasi ulur simetri O-T-O. Pada ketiga spektra terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik ikatan vibrasi tekuk Ti-O yaitu $656,51 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 $693,16 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit dan $695,09 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit/kitosan. Pada spektra TiO_2 -zeolit dan TiO_2 -zeolit/kitosan terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik ikatan vibrasi tekuk Al-O dan Si-O yaitu $463,65 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit dan $457,86 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2 -zeolit/kitosan.

4.5.4 Karakterisasi TiO_2N , TiO_2N -Zeolit dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan

Berdasarkan **Gambar 4.5** diperoleh spektra FTIR TiO_2N , TiO_2N -zeolit, TiO_2N -zeolit/kitosan. Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik gugus O-H oktahedral (vibrasi ulur O-H) dari H_2O yaitu $3449,25 \text{ cm}^{-1}$, bilangan gelombang $1370,13 \text{ cm}^{-1}$

menunjukkan vibrasi gugus C-N, bilangan gelombang $1221,62 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi gugus N-H. Bilangan gelombang $1649,79 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $1645,93$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$ yang merupakan serapan deformasi dari H_2O (O-H tekuk). Spektra $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$ terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik ikatan vibrasi ulur asimetri O-T-O yaitu $1057,68 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $1057,68 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$. Pada ketiga spektra terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik ikatan vibrasi tekuk Ti-O yaitu $668,09 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2N ; $691,23 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $693,16 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$. Pada ketiga spektra terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik ikatan Ti-N yaitu $531,15 \text{ cm}^{-1}$ pada TiO_2N ; $511,86 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $623,73 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$. Kedua spektra $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$ terdapat pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik dari vibrasi tekuk Al-O dan Si-O yaitu $461,72 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit}$ dan $457,86 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{N-zeolit/kitosan}$.



Gambar 4.4: Spektra TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Zeolit}$, dan $\text{TiO}_2\text{-Zeolit/Kitosan}$

Tabel 4.3: Data Spektra TiO₂, TiO₂-Zeolit, dan TiO₂-Zeolit/Kitosan

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				
TiO ₂	TiO ₂ -Zeolit	TiO ₂ -Zeolit/Kitosan	Gugus Fungsi	Pustaka
-	3455,39	3443,46	Vibrasi ulur -O-H	3448 [27]
-	-	2859,07	Vibrasi ulur C-H	2853-2962 [71]
1642,07	1649,79	1642,07	Vibrasi tekuk -O-H	1450-1400 [69]
		1377,84	Vibrasi gugus C-N	1500-1400 [69]
		1223,55	Vibrasi Tekuk N-H	1296-1200 [71]
-	1055,75	1055,75	Vibrasi ulur asimetri -O-T-O	1050-995 [67]
-	779,9	779,5	Vibrasi ulur simetri -O-T-O	794 [67]
656,51	693,16	695,09	Vibrasi Tekuk -Ti- O	670- 642 [70]
-	463,65	457,86	Vibrasi tekuk -Al-O dan -Si-O	464-400 [67]

4.5.5 Karakterisasi TiO₂-Zeolit/Kitosan Sebelum dan Sesudah digunakan untuk Degradasi

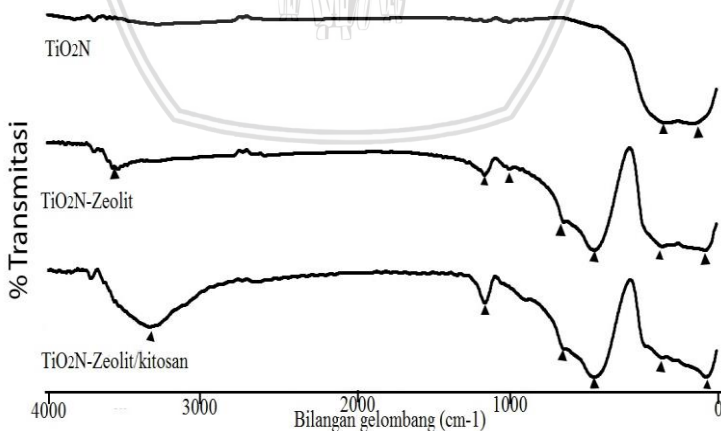
Berdasarkan **Gambar 4.6** diperoleh spektra FTIR TiO₂-zeolit/kitosan setelah dan sebelum digunakan untuk degradasi. Spektra TiO₂-zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur O-H berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang 3443,46 cm⁻¹ dan 3426,10 cm⁻¹. Karakteristik vibrasi ulur C-H berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang 2858,07 cm⁻¹ dan 2880,29 cm⁻¹. Karakteristik ikatan N-H berturut-turut yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang 1642,00 cm⁻¹ dan 1644,00 cm⁻¹. Karakteristik ikatan C=C berturut-turut yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang 1393,27 cm⁻¹ dan 1377,84 cm⁻¹. Karakteristik ikatan C-H berturut-turut yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang 1217,76 cm⁻¹ dan 1223,55 cm⁻¹. Spektra TiO₂-zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur asimetri O-T-O berturut-turut

yaitu pada bilangan gelombang $1055,75\text{ cm}^{-1}$ dan $1055,75\text{ cm}^{-1}$. Spektra TiO_2 -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur simetri O-T-O berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang $779,05\text{ cm}^{-1}$ dan $774,19\text{ cm}^{-1}$. Spektra TiO_2 -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi tekuk -Ti-O berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang $695,09\text{ cm}^{-1}$ dan $625,66\text{ cm}^{-1}$. Spektra TiO_2 -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi tekuk Al-O dan Si-O berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang $457,86\text{ cm}^{-1}$ dan $446,29\text{ cm}^{-1}$. Hasil karakterisasi untuk fotokatalis TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum digunakan untuk degradasi hanya mengalami pergeseran pita serapan, karena kitosan dan anilin hasil degradasi naftol memiliki struktur-struktur kimia yang sama.

4.5.6 Karakterisasi TiO_2N -Zeolit/Kitosan Sebelum dan Sesudah digunakan untuk Degradasi

Berdasarkan **Gambar 4.7** diperoleh spektra FTIR TiO_2N -zeolit/kitosan setelah dan sebelum digunakan untuk degradasi. Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur O-H berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang $3449,25\text{ cm}^{-1}$ dan $3379,82\text{ cm}^{-1}$. Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan setelah dan sebelum digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur C-H berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang $2878,36\text{ cm}^{-1}$ dan $2878,36\text{ cm}^{-1}$. Karakteristik ikatan N-H berturut-turut yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang $1645,93\text{ cm}^{-1}$ dan $1640,14\text{ cm}^{-1}$, karakteristik ikatan C=C yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang $1370,13\text{ cm}^{-1}$ dan karakteristik ikatan C-H berturut-turut yaitu terdapat serapan pada bilangan gelombang $1213,9\text{ cm}^{-1}$ dan $1221,63\text{ cm}^{-1}$. Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi tekuk -O-H yaitu pada bilangan gelombang

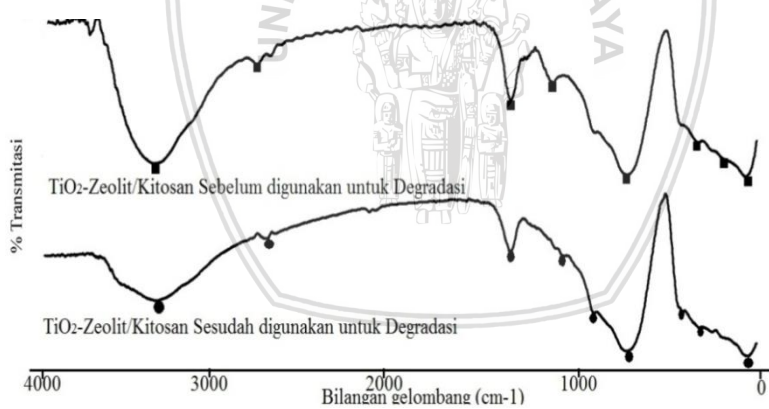
1427,99 cm^{-1} . Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur asimetri O-T-O berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang 1057,58 cm^{-1} dan 1057,68 cm^{-1} . Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi ulur simetri O-T-O yaitu pada bilangan gelombang 772,24 cm^{-1} . Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi tekuk -Ti-O berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang 693,16 cm^{-1} dan 691,23 cm^{-1} . Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi Ti-N berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang 511,89 cm^{-1} dan 569,72 cm^{-1} . Spektra TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum dan sesudah digunakan untuk degradasi terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan karakteristik vibrasi tekuk Al-O dan Si-O berturut-turut yaitu pada bilangan gelombang 457,86 cm^{-1} dan 450,15 cm^{-1} . Hasil karakterisasi untuk fotokatalis TiO_2N -zeolit/kitosan sebelum digunakan untuk degradasi hanya mengalami pergeseran pita serapan, karena kitosan dan anilin hasil degradasi naftol memiliki struktur-struktur kimia yang sama.



Gambar 4.5: Spektra TiO_2N , TiO_2N -Zeolit, dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan

Tabel 4.4: Data Spektra TiO_2N , TiO_2N -Zeolit, dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan

Bilangan Gelombang (cm^{-1})				
TiO_2N	TiO_2N Zeolit	TiO_2N Zeolit/Kitosan	Gugus Fungsi	Pustaka
-	-	3449,25	Vibrasi ulur H-O-H	3448 [27]
-	1649,79	1645,93	Vibrasi -O-H Tekuk	1639-1600 [27]
		1370,13	Vibrasi gugus C-N	1500-1400 [69]
		1221,62	Vibrasi tekuk N-H	1296-1200 [71]
-	1057,68	1057,68	Vibrasi ulur asimetri -O-T-O	1050-995 [67]
668,09	691,23	693,16	Vibrasi Tekuk -Ti-O	670- 642 [70]
531,15	511,86	511,86	Vibrasi -Ti-N	505-689 [68]
-	461,72	457,86	Vibrasi tekuk -Al-O dan -Si-O	464-400 [67]



Gambar 4.6: Spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan Setelah dan Sesudah digunakan untuk Degradasi

Tabel 4.5: Data Spektra TiO₂-Zeolit/Kitosan Setelah dan Sesudah digunakan untuk Degradasi

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
Sebelum	Sesudah	Gugus Fungsi	Pustaka
3443,46	3426,10	Vibrasi ulur -O-H	3448 [27]
2859,07	2880.29	Vibrasi ulur -CH ₂	3000-2750 [71]
1642,00	1644,00	Vibrasi tekuk -C=C aromatik	1650-1550 [71]
1427,99	-	Vibrasi tekuk -O-H	1450-1400[69]
1393,27	1377,84	Vibrasi gugus C-N	1500-1400 [71]
1217,27	1223.55	Vibrasi tekuk -N-H	1296-1200 [71]
1055,75	1055,75	Vibrasi ulur asimetri O-T-O	1050-995 [67]
779,5	774,19	Vibrasi ulur simetri O-T-O	794 [67]
695,09	625,66	Vibrasi tekuk Ti-O	670-642 [70]
457,86	446,29	Vibrasi tekuk Al-O dan Si-O	464-400 [67]

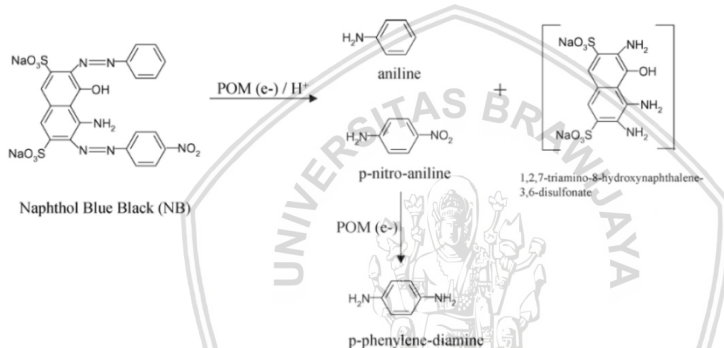
4.6 Degradasi Limbah Batik

Uji fotodegradasi pada limbah batik dilakukan dengan menggunakan limbah batik dari rumah produksi Batik Blimbing Malang. Limbah batik yang diperoleh sebelumnya dilakukan penyaringan untuk memisahkan lilin atau malam yang terdapat dalam limbah batik, kemudian limbah batikdan fotokatalis dibuat komposisi dengan perbandingan volume limbah batik terhadap massa fotokatalis yaitu dengan perbandingan 2:1, 3:1. 4:1, dan 6:1 kemudian limbah dan fotokatalis dilakukan penyinaran selama 5 jam baik menggunakan sinar UV maupun sina rmatahari. Pewarna yang digunakan pada pembuatan batik oleh rumah produksi Batik Blimbing Malang merupakan zat pewarna naftol.

Pewarna naftol merupakan jenis pewarna kain yang terbuat dari bahan kimia dan digunakan pada campuran garam batik dan kostik [72]. Pewarna naftol pada limbah batik memiliki warna biru kehitaman. Naftol dengan warna biru kehitaman memiliki struktur

yang kompleks. Usulan degradasi zat warna azo menurut Troupis dkk terdapat pada **Gambar 4.8** [73].

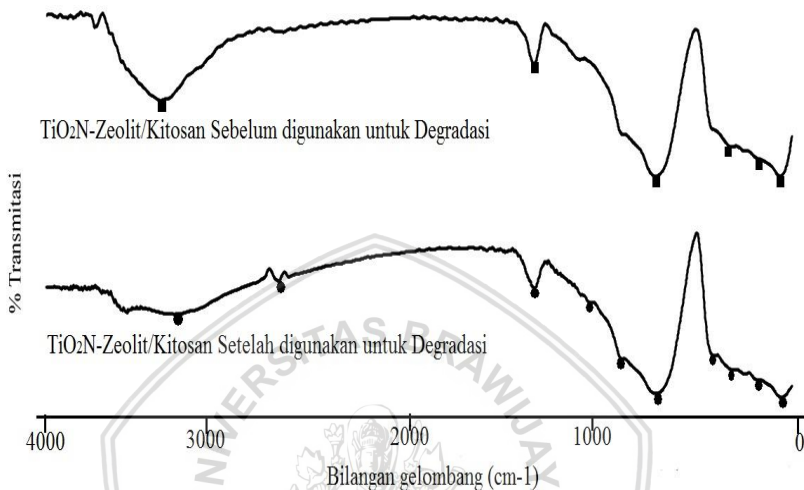
Naftol biru hitam terdegradasi pada gugus N=N menghasilkan produk anilin, p-nitro-anilin dan 1,2,7-triamino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonate. Produk yang dihasilkan masih bersifat kurang ramah lingkungan. Anilin jika terjadi kontak dengan kulit akan menyebabkan iritasi, sedangkan pada beberapa mamalia dan bakteri, anilin bersifat mutagen dan karsinogenik. Namun, meski produk yang dihasilkan akibat degradasi tidak bersifat lebih ramah lingkungan, produk yang dihasilkan lebih menerima oksidasi daripada zat awal [73].



Gambar 4.8: Usulan reaksi degradasi oleh Troupis dkk [73]

Keberhasilan degradasi dihitung menggunakan analisa COD. Analisa COD dilakukan pada limbah batik sebelum dan sesudah didegradasi sehingga dapat diketahui nilai % degradasinya. Analisa yang dilakukan adalah analisa COD karena limbah batik merupakan limbah yang diperoleh langsung dari tempat produksi yang memiliki senyawa kompleks dan bercampur, sehingga limbah tidak memiliki senyawa yang spesifik. Industri batik disini menggunakan pewarna naftol biru hitam, sehingga sebagian besar limbah mengandung senyawa naftol tersebut. Limbah batik diencerkan dengan faktor pengenceran 10 kali kemudian ditambahkan HgSO_4 dan ditambah 5 mL H_2SO_4 pekat. Setelah dingin, larutan ditambah $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebanyak 25 mL yang berfungsi sebagai agen pengoksidasi pada limbah batik. Erlenmeyer yang berisi larutan campuran dirangkai dalam alat refluks dan air kondensor dialirkan. Kemudian larutan dalam erlenmeyer ditambahkan H_2SO_4 pekat 32,5 mL melalui kondensor.

Larutan direfluks selama 1 jam pada temperatur 265°C. Larutan kemudian ditambahkan 5 tetes indikator ferroin dan dititrasi dengan amonium besi sulfat (FAS).



Gambar 4.7: Spektra TiO_2N -Zeolit/Kitosan Setelah Degradasi Menggunakan Sinar Matahari

4.6.1 Pengaruh Komposisi Optimum Massa Fotokatalis Terhadap Volume Limbah Batik dan Sumber Sinbar

Degradasi limbah batik menggunakan fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit-kitosan penyinaran menggunakan sinar UV dan Sinar Matahari selama 5 jam. Persen degradasi tertinggi pada fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan penyinaran menggunakan sinar UV terjadi pada perbandingan massa fotokatalis terhadap volume limbah yaitu 3:1 (150mg:50mL) dan pada penyinaran menggunakan sinar matahari yaitu 4:1 (100mg:25mL). Persen degradasi tertinggi pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit-kitosan penyinaran menggunakan sinar UV maupun sinar matahari terjadi pada perbandingan massa fotokatalis terhadap volume limbah yaitu 4:1 (100mg:25mL).

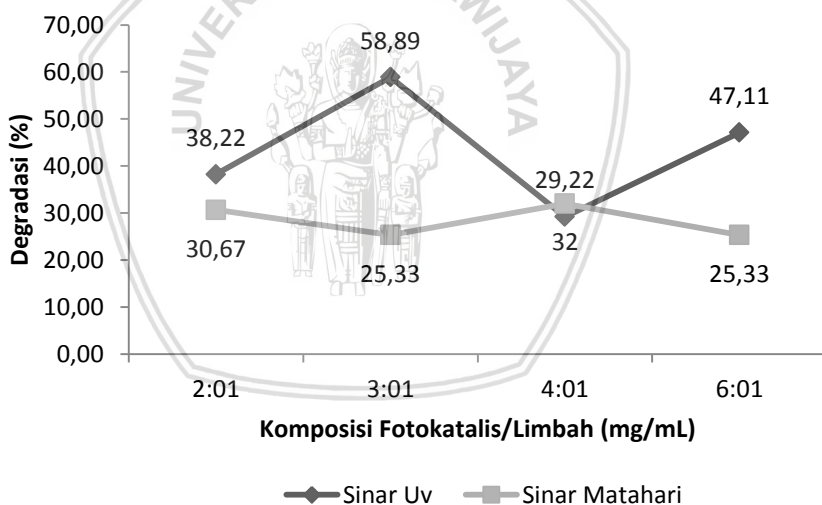
Tabel 4.6: Data Spektra TiO₂N-Zeolit/Kitosan Setelah Degradasi Menggunakan Sinar UV.

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
Sebelum	Sesudah	Gugus Fungsi	Pustaka
3449,25	3379,82	Vibrasi ulur -O-H	3448 [27]
2878,36	2878,36	Vibrasi ulur -CH ₂	3000-2750 [71]
1645,93	1640,14	Vibrasi tekuk -C=C aromatik	1650-1550 [71]
1370,9	1370,13	Vibrasi gugus C-N	1500-1400 [71]
1213,9	1221,62	Vibrasi tekuk -N-H	1296-1200 [71]
1057,68	1057,68	Vibrasi ulur asimetri O-T- O	1050-995 [67]
772,24	772,24	Vibrasi ulur simetri O-T- O	794 [67]
693,16	691,23	Vibrasi tekuk Ti-O	670-642 [70]
511,89	569,72	Vibrasi -Ti-N	689-505 [67]
457,86	450,15	Vibrasi tekuk Al-O dan Si-O	464-400 [67]

Hasil penentuan komposisi optimum fotokatalis dan limbah ditunjukkan pada **Gambar 4.9** Pada gambar ditunjukkan komposisi optimum limbah dan fotokatalis TiO₂/zeolit-kitosan penyinaran UV adalah 100 mg fotokatalis dengan 25mL limbah (4:1), yaitu dengan penurunan COD sebesar 32%. Persen COD pada perbandingan 100 mg : 50 mL (2:1) adalah 30,67% dan mengalami penurunan ketika perbandingan menjadi 150 mg : 50 mL (3:1) yaitu sebesar 25,33%. Persen COD kemudian mengalami kenaikan pada perbandingan 100 mg : 25mL (4:1), yaitu 32 % dan pada perbandingan 150mg : 25mL (6:1) didapati nilainya menurun yaitu 25,33%. komposisi optimum fotokatalis TiO₂/zeolit-kitosan dan limbah penyinaran menggunakan sinar matahari adalah 150 mg fotokatalis dengan 50 mL limbah (3:1), yaitu dengan penurunan COD sebesar 58,89%. Persen COD pada perbandingan 100 mg : 50 mL (2:1) adalah 38,22% dan mengalami penurunan ketika perbandingan menjadi 150 mg : 50 mL (3:1) yaitu

sebesar 58,89 %. Persen COD kemudian mengalami kenaikan pada perbandingan 100 mg : 25 mL (4:1), yaitu 29,22% dan pada perbandingan 150 mg : 25 mL (6:1) didapati nilainya menurun yaitu 47,11%.

Hasil penentuan komposisi optimum limbah dan fotokatalis ditunjukkan pada **Gambar 4.10** Pada Gambar ditunjukkan komposisi optimum limbah dan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit-kitosan}$ penyinaran menggunakan sinar UV adalah 100 mg fotokatalis limbah dengan 25 mL limbah (4:1), yaitu dengan penurunan COD sebesar 52%. Persen COD pada perbandingan 100 mg : 50 mL (2:1) adalah 38,89% dan mengalami kenaikan ketika perbandingan menjadi 150 mg : 50 mL (3:1) yaitu sebesar 33,33%. Persen COD kemudian turun pada perbandingan 100 mg : 25 mL (4:1), yaitu 52% dan pada perbandingan 150 mg : 25 mL (6:1) didapati nilainya meningkat yaitu 26,44%.

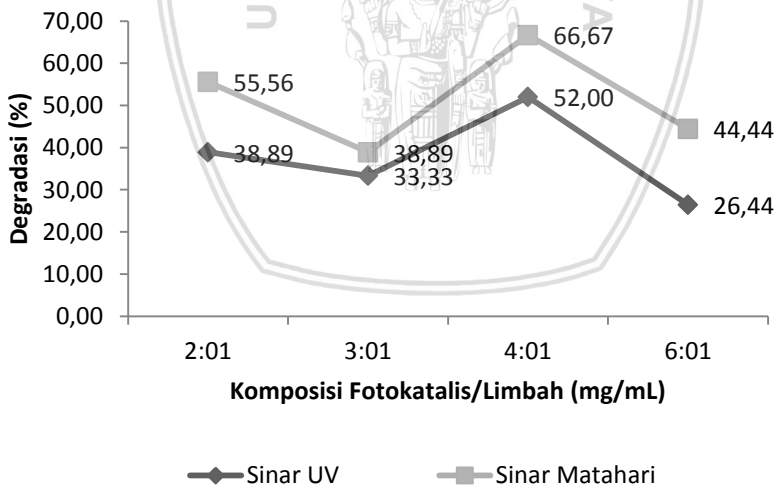


Gambar 4.9: Degradasi limbah batik menggunakan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{/Zeolit-Kitosan}$ penyinaran sinar UV dan sinar matahari

Komposisi optimum limbah dan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit-kitosan}$ penyinaran menggunakan sinar matahari adalah 100 mg

fotokatalis dengan 25 mL limbah (4:1), yaitu dengan penurunan COD sebesar 66,6%. Persen COD pada perbandingan 100 mg : 50 mL (2:1) adalah 55,56% dan tetap ketika perbandingan menjadi 150 mg: 50 mL (3:1) yaitu sebesar 38,89%. Persen COD kemudian mengalami kenaikan pada perbandingan 100 mg : 25 mL (4:1), yaitu 66,6% dan pada perbandingan 150 mg : 25 mL (6:1) didapati nilainya menurun yaitu 44,44%.

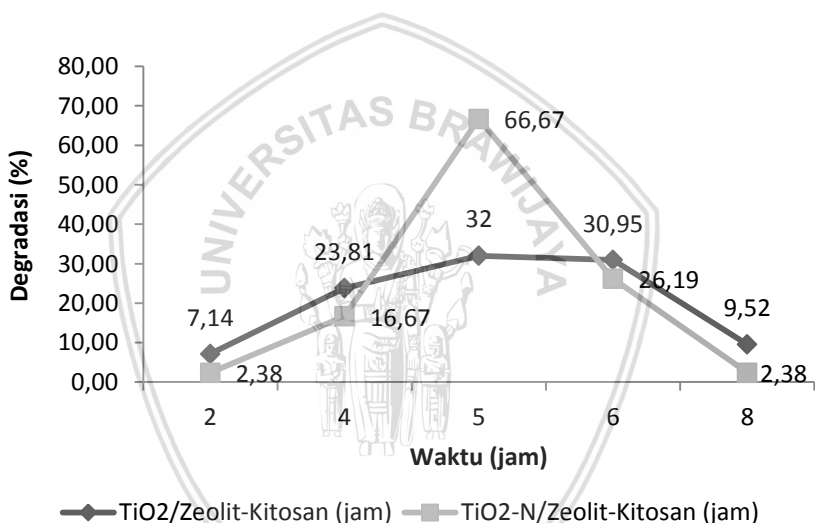
Penambahan jumlah fotokatalis yang cukup banyak pada limbah, menurut Lestari [74] dapat menyebabkan penurunan luas permukaan aktif katalis akibat bidang kontak polutan organik dengan katalis berkurang. Thato *et al* [75], juga menyatakan bahwa peningkatan dosis katalis dapat meningkatkan jumlah foton yang diserap oleh katalis, dimana keadaan ini dapat meningkatkan generasi elektron, hole, dan radikal hidroksil, namun dosis yang berlebihan akan mengakibatkan aktivitas fotokatalitik menurun akibat terjadinya kekeruhan (*turbidity increased*) sehingga terjadi pembatasan terhadap penetrasi cahaya dan mempengaruhi proses dispersi cahaya.



Gambar 4.10: Degradasi limbah batik menggunakan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ penyinaran sinar UV dan sinar matahari

1.6.2 Pengaruh Lama Penyinaran

Lama penyinaran yang digunakan yaitu selama 2, 4, 5, 6 dan 8 jam menggunakan penyinaran sinar matahari fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit-kitosan}$ optimum pada penyinaran selama 5 jam untuk fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$. Hasil penyinaran dengan sinar matahari pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit-kitosan}$ menunjukkan hasil optimum pada penyinaran selama 5 jam dengan persen degradasi sebesar 66,67% dan pada fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$ dengan persen degradasi sebesar 32%. Hasil penyinaran dengan sinar matahari menunjukkan bahwa fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit-kitosan}$ mendegradasi lebih baik dari pada $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$.

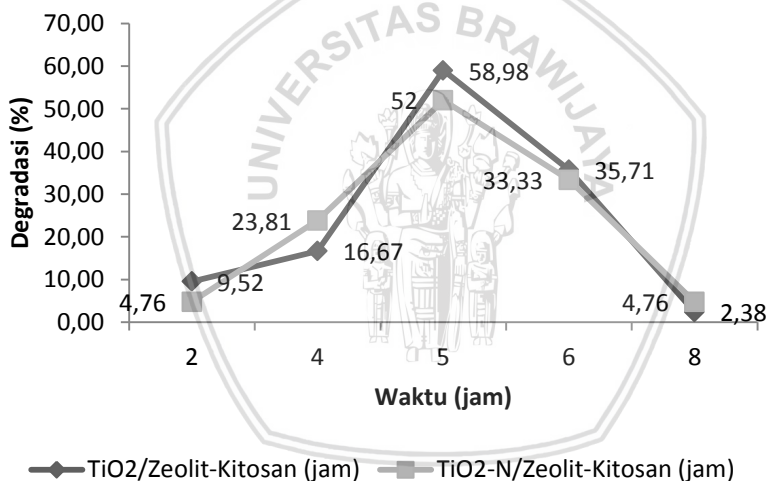


Gambar 4.11: Pengaruh lama penyinaran sinar matahari terhadap penurunan nilai COD fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-zeolit/kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$

Lama penyinaran yang digunakan yaitu selama 2, 4, 5, 6 dan 8 jam menggunakan penyinaran sinar UV fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit-kitosan}$ optimum pada penyinaran selama 5 jam untuk fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$. Hasil penyinaran dengan sinar UV pada fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$ menunjukkan hasil optimum pada penyinaran selama 5 jam dengan persen degradasi sebesar 58,98% dan pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit-kitosan}$ dengan

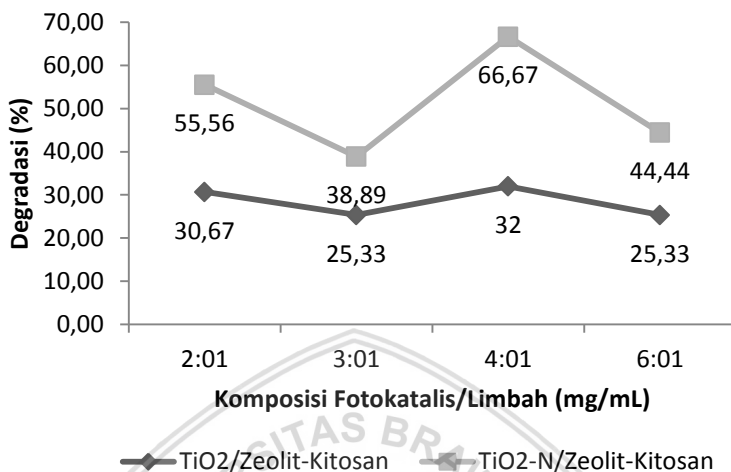
persen degradasi sebesar 32%. Hasil penyinaran dengan sinar UV menunjukkan bahwa fotokatalis TiO_2 /zeolit-kitosan mendegradasi lebih baik dari pada TiO_2 -N/zeolit-kitosan.

Berdasarkan kedua hasil penyinaran dengan menggunakan sinar UV dan sinar matahari menunjukkan bahwa lama penyinaran akan mempengaruhi nilai persen degradasi. Semakin lama penyinaran yang dilakukan maka limbah akan semakin terdegradasi tetapi setelah sampai pada waktu optimum degradasi limbah akan mengalami penurunan bahkan nilai penurunan sangat besar, penurunan diduga terjadi karena sisi aktif TiO_2 sudah jenuh, sehingga terjadi kesetimbangan adsorpsi dan desorpsi limbah cair batik pada fotokatalis dimana pada keadaan ini proses fotodegradasi tidak dapat berlangsung kembali [76].



Gambar 4.12: Pengaruh lama penyinaran sinar UV terhadap penurunan nilai COD fotokatalis TiO_2 -zeolit/kitosan dan TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan

1.6.3 Pengaruh Dopan N



Gambar 4.12: Pengaruh dopan N terhadap nilai degradasi menggunakan sumber sinar matahari

Pengaruh dopan N pada TiO₂ penyinaran menggunakan sumber sinar matahari diperoleh hasil fotokatalis TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂-N/zeolit-kitosan memiliki karakteristik yang sama yaitu optimum pada komposisi fotokatalis terhadap limbah sebesar 4:1 (mg/mL) yaitu nilai degradasi (%) berturut-turut sebesar 32% dan 66,67%. Nilai degradasi (%) paling besar pada fotokatalis TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂-N/zeolit-kitosan penyinaran matahari adalah sebesar 66,67% yaitu fotokatalis yang dilakukan dopan N (TiO₂-N/zeolit-kitosan). Dopan N dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO₂ pada daerah sinar tampak (sinar matahari) sehingga nilai degradasi (%) pada penyinaran menggunakan sinar matahari optimum pada fotokatalis TiO₂-N/zeolit-kitosan. Dopan N pada TiO₂ akan memperkecil nilai *band gap* TiO₂ sehingga terjadi pergeseran penyerapan spektrum sinar dari sinar UV ke sinar tampak. Chuya Ogawa dan Kozo Taguchi [10] melakukan penelitian dengan melakukan dopan N pada fotokatalis lapis tipis TiO₂ urea menunjukkan hasil dopan N tersebut dapat meningkatkan serapan pada daerah sinar tampak.



BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan:

1. Karakterisasi FTIR pada fotokatalis TiO_2 -zeolit/kitosan menunjukkan adanya serapan bilangan gelombang 656,51; 693,16; dan 695,09 menunjukkan adanya ikatan Ti-O, bilangan gelombang 1055,75 dan 1055,75 menunjukkan adanya ikatan vibrasi ulur asimetri O-T-O, bilangan gelombang 779,5 menunjukkan adanya ikatan vibrasi ulur simetri O-T-O, bilangan gelombang 463,63; dan 457,86 menunjukkan adanya ikatan vibrasi tekuk T-O. Fotokatalis TiO_2 -N-zeolit/kitosan menunjukkan adanya serapan bilangan gelombang 668,09; 691,23 dan 693,16 menunjukkan adanya ikatan Ti-O, bilangan gelombang 1057,68; dan 1057,68 menunjukkan adanya ikatan vibrasi ulur asimetri O-T-O, bilangan gelombang 531,15; 511,68 dan 632,73 menunjukkan adanya ikatan Ti-N, bilangan gelombang 461,72; dan 456,86 menunjukkan adanya ikatan vibrasi tekuk T-O.
2. Komposisi optimum fotokatalis TiO_2 -Zeolit/Kitosan terhadap limbah (mg/mL) berturut-turut adalah sebesar 3:1 mg/mL dan 4:1 mg/mL untuk sinar UV dan matahari. Komposisi optimum fotokatalis TiO_2 -N-Zeolit/Kitosan terhadap limbah (mg/mL) adalah sebesar 4:1 mg/mL untuk sinar UV dan matahari.
3. TiO_2 lebih efektif terhadap sinar UV dan TiO_2 -N lebih efektif terhadap sinar Matahari dengan nilai degradasi (%) berturut-turut sebesar 58,89 % dan 66,67 %.
4. Lama penyinaran optimum penyinaran sinar UV dan sinar matahari yaitu pada penyinaran selama 5 jam.

5.2 Saran

Penelitian selanjutnya disarankan untuk menentukan kadar setelah didegradasi dari senyawa anilin yang dihasilkan. Limbah batik bisa diencerkan atau ditambah pelarut terlebih dahulu agar tidak terlalu pekat untuk dilakukan degradasi. Penggunaan kitosan

memiliki kemungkinan untuk menutupi sebagian sisi aktif fotokatalis sehingga interaksi limbah dengan fotokatalis berkurang, sebaiknya untuk membuktikan pengaruh dari masing-masing penambahan tersebut, perlu dilakukan uji pendahuluan terlebih dahulu, sehingga dapat dipertimbangkan kembali penambahan tersebut untuk aplikasi selanjutnya.



DAFTAR PUSTAKA

- [1] Astirin, O. P., & Winarno, K., 2000, **Peran Pseudomonas dan Khamir dalam Perbaikan Kualitas dan Dekolorisasi Limbah Cair Industri Batik Tradisional**, *Biosmart*, Vol. 2, No.5.pp. 13–19,
- [2] Kasim, A. A., & Harjoko, A., 2014, June **Klasifikasi Citra Batik Menggunakan Jaringan Syaraf Tiruan Berdasarkan Gray Level Co-Occurrence Matrices (GLCM)**, *In Seminar Nasional Aplikasi Teknologi Informasi (SNATI)*, Vol. 1, No. 1, pp. C7-C13.
- [3] Suprihatin, H., 2014, **Kandungan Organik Limbah Cair Industri Batik Jetis Sidoarjo dan Alternatif Pengolahannya**, *Ecotrophic: Journal of Environmental Science*, Vol. 3, No.2 pp. 130–138.
- [4] Sastrawidana, I. D. K., Lay, B., Fauzi, A. M., & Santosa, D. A., 2008, **Pengolahan Limbah Tekstil Sistem Kombinasi Anaerobik-Aerobik Menggunakan Biofilm Bakteri Konsorsium dari Lumpur Limbah Tekstil**, *Ecotrophic: Journal of Environmental Science*, Vol. 3, No.2.
- [5] Olalla, M. J. F., 2007, **Combination of Advanced Oxidation Processes with Biological Treatment for the Remediation of Water Polluted with Herbicides**, *Univesitat Autonoma*.
- [6] Yahdiana, 2011, **Study Degradasi Zat Warna Tekstil Congo Red dengan Metode Fotokatalitik menggunakan Suspensi TiO₂**, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia, Depok.
- [7] Fatimah, I & Wijaya, K., 2005, **Sintesis TiO₂/Zeolit sebagai Fotokatalis pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka secara Adsorpsi-Fotodegradasi**, *TEKNOIN*, Vol. 10, No. 4,pp.257-267.

- [8] Yin, W. J., Chen, S., Yang, J. H., Gong, X. G., Yan, Y., & Wei, S. H., 2010, **Effective Band Gap Narrowing of Anatase TiO₂ by Strain Along a Soft Crystal Direction**, *Applied physics letters*, Vol. 96, No. 22, pp.96.
- [9] Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., & Cho, M. H., 2016, **Nitrogen-Doped Titanium Dioxide (N-Doped Tio 2) for Visible Light Photocatalysis**, *New Journal of Chemistry*, Vol. 40, No. 4, pp. 3000-3009.
- [10] Ogawa, C., & Taguchi, K., 2017, **Photocatalytic Activity and Visible-Light Response of TiO₂ Thin Film Doped with Nitrogen by Using Urea**. In *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 870, pp.418-423. Trans Tech Publications.
- [11] Widjajanti, E., Tutik, P., & Utomo, M. P., 2011, **Pola Adsorpsi Zeolit Terhadap Pewarna Azo Metil Merah dan Metil Jinnga**. In *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*. pp. K115-K122, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.
- [12] Damayanti, C. A., Wardhani, S., & Purwonugroho, D., 2014, **Pengaruh Konsentrasi TiO₂ dalam Zeolit Terhadap Degradasi Methylene Blue secara Fotokatalitik**, *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, Vol. 1, No.1, pp. 8.
- [13] Kautsar, A. K. R., Wardhani, S., & Purwonugroho, D., 2013, **Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Tio2-Zeolit dengan Penambahan Ion Persulfat**, *Kimia Student Journal*, Vol. 1, No. 2, pp. 168–174.
- [14] Wardhani, S., Bahari, A., & Khunur, M. M., 2017, **Aktivitas Fotokatalitik Beads TiO₂-N/Zeolit-Kitosan pada Fotodegradasi Metilen Biru (Kajian Pengembangan, Sumber Sinar dan Lama Penyinaran)**. *Journal of Environmental Engineering and Sustainable Technology*, Vol.3, No.2,pp. 78-84.

- [15] Wardhani, S., Endrayana, R. S., & Purwonugroho, D. , 2017, **The Effect of Phosphatation and Granulation Zeolite in the Adsorption of Cr (VI)**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, Vol.6, No.3, pp. 207-220.
- [16] Gmurek, M., Foszpanzyk, M., Olak-Kucharczyk, M., Gryglik, D., & S. Ledakowicz, 2017, **Photosensitive Chitosan for Visible-Light Water Pollutant Degradation**, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 318,No.1, pp. 240-246.
- [17] Fraditasari, R., Wardhani, S., & Khunur, M. M., 2015, **Degradasi Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$: Kajian Pengaruh Sinar dan Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$** *Kimia. student Jurnal.*, Vol. 2, No. 1, pp. 43.
- [18] Ardika, O. P., Wardhani, S., & Tjahjanto, R. T., 2015, **Degradasi Methyl Orange dengan $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Bentonit Kajian : Komposisi N pada Komposit $\text{TiO}_2\text{-N}$ /Bentonit, Sumber Sinar, dan Volume H_2O_2** . *Kimia. student Jurnal.*, Vol. 1, No. 1, pp. 670-676.
- [19] Sasongko, D. P., 2010, **Identifikasi Unsur dan Kadar Logam Berat pada Limbah Pewarna Batik dengan Metode Analisis Pengaktifan Neutron**, *Jurnal Ilmu Pengetahuan Dan Eknologi Universitas Diponegoro*, Vol.27, No.2, pp. 22–27.
- [20] Agustina, T. E., & Amir, M., 2012, **Pengaruh Temperatur Dan Waktu Pada Pengolahan Pewarna Sintetis Procion Menggunakan Reagen Fenton**, *Jurnal Teknologi Kimia.*, Vol. 18, No. 3, pp. 54–61.
- [21] Riyani, K., Setyaningtyas, T., & Dwiasih, D. W., 2012, **Pengolahan Limbah Cair Batik menggunakan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Dopan-N}$ dengan Bantuan Sinar Matahari**. *Jurnal Kimia VALENSI*, Vol. 2, No. , pp.1-5..

- [22] Franklin, M., Akmal, M., & Emrial, M., 2010, **Fotokatalis Tio₂-Zeolit Untuk Degradasi Metilen Biru**, *Repository Univercity Of Riau*, pp. 9–14.
- [23] Arutanti, O., Mikrajuddin, A., Khairurrijal, & Hernawan, M., 2009, **Penjernihan Air dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (Tio 2)**, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, ISSN 1979-0880, pp. 2–4.
- [24] Pundisari, S. S., Wardhani, S., & Purwonugroho, D., 2013, **Pengaruh Konsentrasi Ion Sulfat (So₄²⁻) Terhadap Degradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Zeolit**, *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, Vol.1, No.2, pp-236.
- [25] Kashif, N., & Ouyang, F., 2009, **Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂**, *Journal of Environmental Sciences*, Vol.21, No.4, pp. 527-533.
- [26] Said, M., Prawati, A. W., & Murenda, E., 2008, **Aktifasi Zeolit Alam sebagai Adsorbent pada Adsorpsi Larutan Iodium**, *Jurnal Teknik Kimia*, Vol. 15, No.4, pp.50-56.
- [27] Utubira, P., 2006, **Preparation and Characterization of Tio 2 -Zeolite and its Application to Degrade Textille Wastewater by Photocatalytic Method**, *Indo Journal Chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 231–237.
- [28] Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. T., Alastuey, A., Hernández, E., Lopez-Soler, A., & Plana, F., 2002, **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview**. *International Journal of coal geology*, Vol. 50, No.1, pp. 413-423.
- [29] Lestari, D. Y., 2010, **Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara**. In *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*.

- [30] Ellyana, M., 2008, **Modifikasi Zeolit Alam Lampung Dengan Fotokatalis TiO_2 Melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya untuk Penyisihan Fenol**, *Departemen Teknik Kimia*, No. 1, Vol.3, pp. 59–68.
- [31] Solikha, S., & Utami, B., 2014, **Perbedaan Penggunaan Zeolit Alam teraktivasi dan Zeolit Terimmobilisasi Dityzon Untuk Penyerapan Ion Logam Tembaga (Cu^{2+})**, *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia IV*, Surakarta.
- [32] Wardhani, S., M. F. Rahman, D. Purwonugroho, & R. T. Tjahjanto, 2016, **Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO_2 - Natural Zeolite as A Photocatalyst**, *Journal Pure Application Chemistry* Vol. 5, No.2 , pp. 18–26.
- [33] Juneja, V. K., Dwivedi, H. P., & Yan, X., 2012, **Novel Natural Food Antimicrobials**. *Annual Review of Food Science and Technology*, Vol. 3, No.3, pp.381-403.
- [34] Prayudi, T., & Susanto, J. P., **Chitosan sebagai Bahan Koagulan Limbah Cair Industri Tekstil**, *Teknologi Lingkung.*, Vol. 1, No.2, pp. 121–125.
- [35] Kurniasih, M., & Kartika, D., **Sintesis dan Karakterisasi Fisika-Kimia Kitosan (Synthesis and Physicochemical Characterization Of Chitosan)**, *Jurnal Inovation.*, Vol. 5, No. 1, pp. 42–48.
- [36] Wiyarsi, A., & Priyambodo, E., 2009, **Pengaruh Konsentrasi Kitosan dari Cangkang Udang Terhadap Efisiensi Penjerapan Logam Berat**, *Skripsi*, Universitas Negeri Yogyakarta, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Yogyakarta.
- [37] Endrayana, R.S., 2017, **Pengaruh Waktu Kontak dan Konsentrasi Cr(VI) terhadap Adsorpsi Cr(VI) dengan**

Menggunakan Granul Alumino Silico Phosphate (GASP), *Skripsi*, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brwijaya, Malang.

- [38] Goldberg, M., Manzi, A., Aydin, E., Singh, G., Khoshkenar, P., Birdi, A. & Langer, R., 2014, **Development of a nanoparticle-embedded chitosan sponge for topical and local administration of chemotherapeutic agents**, *Journal of nanotechnology in engineering and medicine*, Vol. 5, No. 4, pp, -40.
- [39] Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G., & Wlodarski, W., 2009, **Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO x doped TiO₂ thin films**, *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 8, pp.2775-2780.
- [40] Abdel-Aziz, M. M., Yahia, I. S., Wahab, L. A., Fadel, M., & Afifi, M. A., 2006, **Determination and Analysis of Dispersive Optical Constant of TiO₂ and Ti₂O₃ Thin Film**, *Applied surface science*, Vol. 252, No.23, pp.8163-8170.
- [41] Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C., 2011, **Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation**, *Journal of Materials science*, Vol. 46, No. 4, pp.855-874.
- [42] Heo, C. H., Lee, S. B., & Boo, J. H., 2005, **Deposition of TiO₂ Thin Films using RF Magnetron Sputtering Method and Study of Their Surface Characteristics**, *Thin Solid Films*, Vol. 475, No. 1, pp,183-188.
- [43] Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W., & Freeman, A. J, 2000, **Electronic and Optical Properties of Anatase TiO₂**, *Physical Review B*, Vol. 61, No. 11, pp-7459.

- [44] Amtout, A., & Leonelli, R., 1995, **Optical Properties of Rutile Near its Fundamental Band Gap**, *Physical Review B*, Vol. 51, No. 11, pp-6842.
- [45] González, V., Guerrero, C., & Ortiz, U., 2000, **Chemical Structure and Compatibility of Polyamide–Chitin and Chitosan Blends**, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, No. 4, pp.850-857.
- [46] Ekasari, V., & Yudoyono, G., 2013, **Fabrikasi Dssc dengan Dye Ekstrak Jahe Merah (Zingiber Officinale Linn Var. Rubrum) Variasi Larutan TiO₂ Nanopartikel Berfase Anatase dengan Teknik Pelapisan Spin Coating**. *Jurnal Sains dan Seni ITS*, Vol. 2, No. 1, pp.B15-B20.
- [47] Murakami, H.S., 2001, **Effective Photocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia in an Aqueous Suspension of Metal-Loaded Titanium(IV) Oxide Particles in the Presence of Oxalic Acid**, *Catalyst Letter*, Vol.2, No.67, pp. 31-34.
- [48] Kennedy, R.J., & Stampe, P.A., 1991, **Evolution of Nanostructures of Anatase TiO₂ Thin Films Grown on (001) LaAlO₃**, *Nanoparticle Research*.
- [49] Linsebigler, P.A., 1995, **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results**. *Chemistry Review*, Vol.3, No.1, pp. 735-758.
- [50] Sucahya, T. N., Permatasari, N., & Nandiyanto, A. B. D., 2016, **Fotokatalis untuk pengolahan limbah cair**, *Jurnal integrasi proses*, Vol. 6, No.2, pp.1-15.
- [51] Saraswati, I. G. A. A., Diantariani, N. P., & Suarya, P., 2015, **Fotodegradasi Zat Warna Tekstil Congo Red Dengan Fotokatalis ZnO-Arang Aktif Dan Sinar Ultraviolet (UV)**. *Jurnal Kimia*, Vol.9, No.2, pp.175-181.

- [52] Pundisari, S. S., Wardhani, S., & Purwonugroho, D., 2013, **Pengaruh Konsentrasi Ion Sulfat (SO_4^{2-}) Terhadap Degradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -Zeolit**, *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, Vol.1, No.2, pp-236.
- [53] Rohman, A., 2015, **Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida (TiO_2) Anatase Terdoping Vanadium (III) dengan Metode Reaksi Padatan Sonikasi**, Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, UIN Maulana Malik Ibrahim, Malang.
- [54] Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., & Cho, M. H., 2016, **Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis**, *New Journal of Chemistry*, Vol. 40, No. 4, pp. 3000-3009.
- [55] Cheng, T. C., Chang, C. Y., Chang, C. I., Hwang, C. J., Hsu, H. C., Wang, D. Y., & Yao, K. S., 2008, **Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO_2 Film on Fish Pathogens**, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, No. 5, pp. 925-927
- [56] Atima, W., 2016, **BOD dan COD sebagai Parameter Pencemaran Air dan Baku Mutu Air Limbah**. *Biosel: Biology Science and Education*, Vol. 3, No. 2, pp.83-88.
- [57] Astuti, L.I., 2017, **Pengaruh Penambahan NaOH dan CaO terhadap Penurunan BOD dan COD pada Limbah Cair Industri Sari Apel**, *Skripsi*, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
- [58] Purwanta, W., & Susanto, J. P., 2017, **Laju Produksi dan Karakterisasi Polutan Organik Lindi dari TPA Kaliwlingi, Kabupaten Brebes**. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, Vol.18, No.2, pp. 157-164.

- [59] Irmanto, I., Suyata, S., & Zufahair, Z., 2013, **Optimasi Penurunan Cod, Bod, Dan Tss Limbah Cair Industri Etanol (VINASSE) Psa Palimanan Dengan Metode Multi Soil Layering (MSL)**. *Molekul*, Vol. 8, No.2, pp. 131-141.
- [60] Anam, C., & Sirojudin, K, 2007, **Analisis Gugus Fungsi Pada Sampel Uji, Bensin Dan Spiritus Menggunakan Metode Spektroskopi Ftir**, *Jurnal Laboratorium Fisika Atom & Nuklir, Jurusan Fisika Fakultas MIPA UNDIP*, Vol 10. , No.1, pp. 79-80.
- [61] Eddy, D. R., Hastiawan, I., & Deawati, Y., 2013, **Penurunan Kadar Logam Dalam Limbah Air Sungai Dengan Menggunakan Mineral Alam Indonesia Yang Teremban TiO₂**. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia HKI*, ISBN. 978-602-17878-2-3
- [62] Weitkamp, L and Puppe, L., 1999, **Catalysis and Zeolite**, Springer, New York.
- [63] Utami, I., 2017, **Aktivasi Zeolit Sebagai Adsorben Gas Co₂**. *Teknik Kimia*, Vol.11, No.2, pp.51-55.
- [64] Istigfarini., Nurul, V., 2013, **Sintesis dan Karakterisasi Gabungan SrTiO₃ dan Sr₂TiO₄ sebagai Material Fotokatalis**. Tesis. Bandung: Program Studi, FMIPA, ITB.
- [65] Hu, L., Wang, J., Zhang, J., Zhang, Q., & Liu, Z., 2014, **An N-doped anatase/rutile TiO₂ hybrid from low-temperature direct nitridization: enhanced photoactivity under UV-/visible-light**. *Rsc Advances*, Vol.4, No.1, pp.420-427.
- [66] Setthaya, N., Chindaprasirt, P., Yin, S., & Pimraksa, K., 2017, **TiO₂-Zeolite Photocatalyst made of Metakaolin and Rice Husk Ash for Removal of Methylene Blue Dye**, *Powder Technology*, Vol. 3, No.13, pp. 417-426.

- [67] Saraswati, I., 2015, **Zeolite-A Synthesis from Glass**, *Jurnal Sains dan Matematika*, Vol.23, No.4, pp.112-115.
- [68] Alfina, B.T., Wardhani, S., d & Tjahjanto, R.T., 2015, **Sintesis TiO₂-N/Zeolit Untuk Degradasi Metilen Biru**, *Kimia Student Journal*, Vol. 1, No. 1, pp.599-605.
- [69] Hidalgo, M., Aguilar, M., Maicu, M., Navio, J., & Colon G., 2007, **Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles**. *Catal Today*. Vol.129, No.8, pp.50.
- [70] Hossain, F., Sheppard, L., Nowotny, J., & Murch, G., 2008, **Optical Properties of Anatasa and Rutile Titanium Dioxide: Ab initio Calculations for Pure and Anion-Doped Material**. *Jurnal Phyc Chemistry Solids*, Vol.69, No.8, pp.1820.
- [71] Peng, F., Lingfeng, C., Hao, Y., Hongjuan, W., & Jian, Y., 2008, **Synthesis and Characterization of Substitutional and Interstitial Nitrogen-Doped Titanium Dioxides with Visible Light Photocatalytic Activity**, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.1, No.81, pp.130–136.
- [72] Susanti, N. L. P., 2017, **Batik Long Dress Motif Ikan Arwana**. *Pend. Seni Kerajinan-S1 (e-Craft)*, Vol.6, No.2, pp.153-161.
- [73] Troupis, A., Gkika, E., Triantis, T., Hiskia, A., & Papaconstantinou, E. 2007. **Photocatalytic Reductive Destruction of Azo Dyes by Polyoxometallates: Naphthol Blue Black**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.188, No.2, pp.272-278.
- [74] Lestari, I., 2017, **Degradasi Senyawa Organik pada Palm Oil Mill Secondary Effluent Menggunakan Fotokatalis TiO₂**, *Jurnal Citra WidyaEdukasi IX* No.2

- [75] Thato, S., Tirukkovalluri, S.R., & Bojja, S. 2014. **Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Red with Codoped Titania.** *Journal of Catalysts*. Vol.1, No.3, pp.1-7.
- [76] Aryanto, A., & Nugraha, I., 2014, **Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange dengan Komposit TiO_2 Montmorillonit,** *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*, ISBN.VI 979363174-5



